高 等 学 校 教 材

高 分 子 物 理

(第二版)

刘凤岐　汤心颐　编著

高等教育出版社

内容提要

本书是高分子物理的基础性读物。全书共10章，从基本概念和基础理论出发着重介绍了高分子的结构特点和与之密切相关的物理化学性能、力学性能及电学与光学性能。从分子运动与相互作用的观点讨论结构与性能的内在联系，适当介绍高分子物理研究方法的原理及应用，并引入一些新知识、新结论实例。

本书可作为高等学校高分子科学和材料科学专业本科生教材，也可供相关专业的本科生、研究生、科研人员和工程技术人员参考。

图书在版编目

高分子物理/ 刘凤岐，汤心颐编著．—2版．—北京：高等教育出版社，2004.11

ISBN 7-04-015846-9

Ⅰ.高… Ⅱ.①刘…②汤… Ⅲ.高聚物物理学-高等学校-教材 Ⅳ.O631

中国版本图书馆CIP数据核字

策划编辑　岳延陆　　责任编辑　赵桂萍　　封面设计　张申申　　责任绘图　朱　静
版式设计　范晓红　　责任校对　胡晓琪　　责任印制

出版发行　高等教育出版社
社　　址　北京市西城区德外大街4号
邮政编码　100011
总　　机　010-58581000

购书热线　010-64054588
免费咨询　800-810-0598
网　　址　http://www.hep.edu.cn
　　　　　http://www.hep.com.cn

经　　销　新华书店北京发行所
印　　刷

开　　本　787×1092　1/16
印　　张　25
字　　数　610 000

版　　次　1995年10月第1版
　　　　　　年　月第2版
印　　次　　年　月第　次印刷
定　　价　26.10元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有　侵权必究

物料号：15846-00

第二版前言

本教材自 1994 年交付定稿出版已经历了十年。十年来，高分子物理学又有了相当大的进展，我国高等教育改革取得了巨大的阶段性成果，新的教育教学理念日益深入人心并正在发挥着积极作用。依照时代要求，结合作者在教学实践中的体会和意见反馈，我们进行了本次修订。

作为专业主干课教材，本次修订仍遵循第一版的根据主要应用对象而设定的编写原则，主体内容基本未做变动。主要改动有：

第二章中；把分子量及其分布的测试原理同高分子溶液性质的论述结合在一起；把高分子溶液的内容放到聚合物凝聚态之前介绍，以期使知识结构层次更趋合理。

压缩篇幅，正文中删去了有关表征仪器与数据处理等描述性内容，只保留了必要的测试原理论述；重新处理了若干图表及数学推导。

要有：树枝状高支化高分子、体积相转变、多相体系的超晶格结构、亚稳态、黏弹性问题的微分算子运算、脆 - 韧转变理论和高分子生物降解等。

其中包括同该章内容密切结合的复习巩固性习题、从该章内容出发的延伸性习题以及运用已学过的多方面知识分析问题的综合性习题等三类。

题的分析讨论与深入学习提供参考，后一部分的目的在于为了解高分子物理研究手段提供导引。

此次修订工作始终得到吉林大学沈家骢院士的鼓励与鞭策，撰写过程中曾同北京师范大学刘正平教授、中国科学院北京化学研究所杨振忠研究员进行了有益讨论，承蒙中国科学院长春应用化学研究所莫志深研究员、殷敬华研究员、安立佳研究员以及大庆油田勘探开发研究院黄丽博士提供参考资料，高等教育出版社岳延陆编审和赵桂萍编辑为本书出版付出了艰辛劳动，本研究组张明博士、赵大成博士绘制了全部插图并参与文字校正与编辑工作，吉林大学化学学院高分子科学系的同志给予了许多关照，吉林大学教务处为本次修订提供了资助，在此一并致以诚挚的谢意。同时还要感谢作者家人的一贯理解与支持。

虽对本书修订作了一定努力，但能否实现作者的主观愿望，终究有赖于读者的权威性评价，恳请诸位同仁不吝指正。本书苟能对读者的学习与工作起到抛砖引玉之效，将是作者的莫大欣慰。

编　者

2004 年 7 月于吉林大学

第一版前言

受国家教委高分子学科教材建设组的委托，并根据 1992 年夏和 1993 年秋分别在长春和南京召开的两次高分子学科教材建设讨论会上与会专家们的建议，我们编写了这本
教科书。

本书以高校高年级学生为主要对象，着重介绍了高分子的结构特点及与之密切相关的物理化学性能和力学性能，从分子运动的观点讨论结构与性能的联系，并适当地介绍了高分子的其他性能以及一些研究方法的基本原理。写作中我们力求体现下述原则：1. 尽量详尽地介绍高分子物理领域中的基本概念与基本问题；2. 对一些理论问题给出必要的数学推导过程，以期方便自学和加深对基本概念的理解；3. 适当增加一些近期发展的比较充分或研究热点方面的内容，并引进一些新材料、新结论的实例；4. 适当穿插某些问题的研究思想和研究动向，并对某些观点予以扼要评价。

同蓬勃发展的高分子物理的研究现状相比，本书所反映的只能说是“初级阶段”的基本内容。囿于篇幅，难以对所有问题都予以展开论述，尤其是对于功能高分子这一重要的研究领域，因其过于专门化而在本书中基本没有涉及。但是，由于授课学时有限，本书的分量仍显稍重。各校使用本书作为教材时，无疑要根据自身的具体要求对讲授内容加以选择。兼顾到为不同情况下的教学内容选择提供材料、为学有余力的学生提供一定的自学内容和使其他读者对感兴趣的问题有更多的了解，故我们把本书写成现在的规模。

为了同目前的教学现状相适应，本书在材料选择和结构安排上参考了复旦大学何曼君、陈维孝、董西侠编著的
编著的
北京大学丘坤元教授、南开大学张邦华教授、中山大学邓云祥教授、复旦大学府寿宽教授、长春应用化学研究所杨德才研究员、黑龙江大学陈九顺教授、吉林工学院杨志范教授、王淑芝教授等曾给予热情鼓励并提出了宝贵建议，长春应用化学研究所莫志深研究员、安立佳博士、北京化学研究所沈德言研究员、范庆荣研究员、叶成研究员为本书有关内容提供了参考资料，吉林大学化学系高分子教研室的诸位同志给予了多方支持，在此一并致以衷心的感谢。

限于作者的知识水平和资料收集程度及时间方面的原因，书中肯定存在着缺点错误，敬请各位读者批评指正。

编　者

1994 年 7 月

目　　录

第一章　绪　　论

第一节　高分子科学的建立与发展

人类的生存与进步始终同高分子相联系。最早可追溯到人类对谷物、肉类、毛皮、棉和麻等今天我们称之为淀粉、蛋白质和纤维素等这些天然高分子的利用。但是，高分子被赋予真正正确的含义并为人们所接受则是20世纪30年代的事。至20世纪40年代，基本上奠定了现代高分子科学的基础，其研究对象主要集中于人工合成的高分子化合物。

早在19世纪，人们对高分子领域的某些物质的特性已经有了一定的认识并进行了许多有益的探索。1826年Faraday就指出天然橡胶的化学实验式为C_5H_8，并明确了每一个单元含有一个双键。1839年Simon发现苯乙烯加热可由液体转变为固体

等人使环氧乙烷开环聚合成低分子量的聚合物

6的物质，并设想该物质为链状结构。Graham等发现了粘乌酸等物质的极缓慢的扩散速率及具有半透性等特性。在1877年，Kekulé曾提出了蛋白质、淀粉和纤维素等与生命有关的天然有机物的长链结构，认为这种特殊结构乃是造成其特殊性质的根源。1879年人们发现了异戊二烯的聚合现象。1880年发现了甲基丙烯酸甲酯的聚合现象。在描述蒸气压同摩尔分数关系的Raoult定律

后，使得通过溶液来测定分子量成为可能，采用蒸气压和渗透压方法，测出天然橡胶、淀粉和硝化纤维素的分子量在10 000到40 000之间。遗憾的是，高分子是具有很大分子量的物质的概念并未被接受，而是湮没于当时占统治地位的胶体学说之中。胶体理论在解释真正的小分子聚集体的行为方面已取得了极大的成功，但它把分子量很大的高分子也错误地看成是由小分子在一定条件下聚集在一起而形成的胶体状态。认为高分子的一些物理化学行为恰恰是小分子胶体状态的性质。一些本来说明高分子性质的实验现象反倒成为支持胶体理论的证据。因为Raoult定律不适于胶体，所以由它来测定分子量也是表观现象，不能认为是“真正”的分子量。至于一些烯类聚合物，依照胶体理论的观点，认为是由于分子中双键引入的“次价”力结合成的聚集体。

1920年，Staudinger发表了“论聚合作用”的著名论文，论述了聚合过程是小分子彼此之间以共价键结合而成为长链分子的过程。指出高分子溶液的“胶体”性质其根源在于单体以共价键结合而成的“分子胶体”，这在结构上同小分子缔合形成的胶体状态

着本质区别。他提出了聚苯乙烯、聚甲醛和天然橡胶等聚合物的链式结构并说明了它们的分子链长短各异、有一定的分布的概念。此后，Staudinger又做了一系列卓有成效的工作，澄清了许多事实，在同流行甚广的胶体缔合学说的论争中确立了大分子这一概念的地位。进入20世纪30年代，高分子学说已普遍为人们所接受。1953年Staudinger以“链状大分子物质的发现”而荣获诺贝尔化学奖。

高分子学说的建立，有力地促进了高分子科学研究以及高分子化学工业的发展。为说明大分子的长链状结构，Garothers 从 1929 年起以有机小分子的逐步缩合合成高分子化合物，使得他在 1935 年发明了性能比蚕丝还好的合成纤维——尼龙

次把统计理论用于高分子，得到了长链分子无规裂解的产物的分子量分布公式，并提出了柔性高分子的无规线团构象的正确概念。1939 年，Guth、Mark 和 Kuhn 分别讨论了高分子链的构象统计问题，建立了橡胶弹性统计理论的基础。为了表征大分子的结构与形状，经过一批科学家的努力，先后建立了黏度法、渗透压法和超速离心法来测定高分子的分子量与分子量分布，用 X 射线衍射法测定聚合物的取向与结晶。与此相适应的关于高分子溶液热力学与动力学问题的研究、结构与力学性质的关系的探索工作业已展开并不断深入，从而奠定了高分子物理学的基础。

二次世界大战以后，高分子科学体系已经形成，聚合反应过程的许多问题得到了澄清，科学家们达到了共识，有效地促进了橡胶和塑料加工技术的发展，合成纤维工业也有了新的进步。同时发展了对复杂高分子及其凝聚态的表征的新方法，衍射和散射技术、波谱技术等在高分子研究中也得到了广泛的应用。在此基础上，Ziegler 和 Natta 发明了定向聚合方法，可使高分子链的立体构型获得规整性。这一工作又促进了链结构、聚合机理、结构与性能关系等问题的进一步研究。1965 年，这两位科学家以“关于有机金属化合物及聚烯烃的催化聚合的研究”获诺贝尔化学奖。另一位为高分子科学做出杰出贡献的代表是 Flory，他在高分子结构、高分子物理化学等许多方面做了一系列工作，因其在“高分子物理化学的理论与实验方面的基础研究”获得 1974 年诺贝尔化学奖。

20 世纪 70 年代以来，高分子科学的实验手段在获取信息量和结果精确度两方面都有了新的发展与完善，隧道扫描电镜和原子力显微镜的发明可使人们从原子尺度上观测高分子材料的表面型貌和单个分子链结构，中子散射技术的应用使得研究高分子在本体中的链构象问题成为可能。同时，计算机在研究中的应用进一步深入，它不但使难以解析的许多理论处理中的数学问题得以快速、准确计算，使仪器分析数据得以自动记录、处理与转换，还可以直接模拟高分子科学领域中的某些物理过程和化学过程，因而已成为高分子研究中不可缺少的重要手段之一。此外，有两方面成就特别引人振奋：一项是以 de Geens、Freed 和 Edwards 等为代表的关于高分子链性质的非平衡态统计理论与标度理论研究，把近代物理学中诸如自洽场方法、重整化群方法、相转变理论和量纲分析等用于高分子体系的问题处理，从而把高分子物理研究引向新阶段。de Geens 因“超导体、液晶与聚合物研究”获 1991 年诺贝尔物理奖。另一项是本征型导电高分子材料研究的飞跃性进展，Heeger、MacDiarmid 和白川英树因此获得 2000 年诺贝尔化学奖。

最后需要提出的是，高分子科学的迅速崛起与发展，尽管已经给人类生活带来了巨大的变化，给人们对客观世界的认识带来了极其深刻的影响，但是，高分子科学体系

理)

力学性能为前提的结构材料外，在生物、药物及具有光、电、热激变化特性的各种功能材料的发展业已展现了灿烂前景，从而为高分子物理的研究提供了诸多有待开拓的新天地，吸引着人们献身于高分子事业。

第二节　高分子物理的几个基本问题

1.2.1　高分子物理的研究内容

高分子科学是研究高分子化合物的合成、结构、性能、加工与应用的一门学科。它既是一门基础科学，同时又是一门应用科学。从一种合成材料的形成与应用的过程来看：首先，要选择合适的单体和适当的聚合手段使之聚合成高分子化合物，或者把已有的天然的或合成的高分子进行适当的化学修饰，为此要进行有关聚合反应机理、聚合方法、高分子的化学反应、反应动力学以及热力学等问题的研究，这是"高分子化学"的研究领域。为了某项具体应用，总是要把合成出来的高分子原料以适当手段加工成材料，从而形成了"高分子加工"的研究领域。那么，合成—加工—应用这一过程的选择依据是什么呢？在高分子的合成过程中，单体的选择无疑决定了其形成聚合物的元素组成，聚合方法与工艺的选择决定了组成分子链的原子间的相对位置关系以及链的大小与几何形状，将高分子化合物加工成型的过程则是确定聚合物链段间乃至分子间的聚集形态的过程。因此说，聚合物的合成与加工规定了它的链结构和聚集态结构，而材料的最终性能则是高分子的各种结构效应的综合表现，同时也是采用什么手段针对某种聚合物进行加工和利用的依据。达到高分子材料设计的途径在于探明合成—结构—性能之间的关系。作为其中的一个环节，高分子物理是研究高分子的结构与性能及其关联的一门学科，包括高分子物构、高分子物化和高分子物性等领域。决定结构与性能关系的内在因素在于高分子的分子运动与相互作用，探索各种环境下高分子各运动单元的运动规律，以分子运动的观点讨论各领域里的实际问题乃是高分子物理学的精髓。

1.2.2　高分子结构的特点

高分子的特性行为的根本原因在于高分子物质的特殊结构。同小分子物质相比，高分子结构的以下特点特别值得注意：

$^{3}\sim10^{5}$，这些结构单元每一个都相当于一个小分子，因此，高分子的分子量要比小分子高出好几个数量级。

分子抽象为一个"点"，那么绝大多数高分子则抽象为由千百万个"点"连接而成的"线"或"链"。除真正的线状链外，还可能形成支化链、网络链等。而较大尺寸的高分子的分子运动行为就可通过"链"的运动来描述。

均一的。不仅如此，一般高分子主链的单键都可发生内旋转，由此引起高分子结构单元在空间可有无数种排布方式
同。这可以理解为同一分子在不同的时刻可能具有不同的尺寸，也可理解为分子量相同的不同分子之间在同一时刻可具有不同的尺寸。上述性质决定了所谓高分子的分子量和分子尺寸只能是某种意义上的统计平均值。

括链结构单元的近程关系、远程关系，链之间的聚集状态、织态结构等多级层次。它们表现出多模式的运动，赋予聚合物以多重转变和各种物理性质。表 1 - 1 列出了高分子结构层次：

表 1 - 1 聚合物的多层结构分类

- 高分子结构
  - 链结构
    - 近程结构
      - 链节的化学组成
      - 支化、交联、端基
      - 连接方式
      - 构型
      - 共聚单元序列
    - 远程结构
      - 分子量及其分布
      - 分子尺寸、构象
  - 聚集态结构
    - 晶态结构
    - 非晶态结构
    - 液晶态结构
    - 取向态结构
    - 织态结构

1.2.3 高分子性能的特点

高分子结构是复杂的、多层次的，由它所决定的高分子的性能也是多种多样的。就力学性能来说，不同结构的高分子材料其模量的变化范围可有好几个数量级。从低到高，可依次满足高弹性、可塑性和成纤性的要求。通过适当设计与加工得到的高分子材料，可具有成膜性、粘合性、吸附性、绝缘性、导电性、导光性、半透性、环境
等等，诸多优异的使用性能可满足各种不同的需求。正是由于不同品种、不同加工手段所赋予高分子的千差万别的性能，确立了高分子材料在当今人类生活中不可或缺的地位。

虽然不同的聚合物在性质上可能有很大差别，但是，还是可以找到它们共性的东西，这是由它们在基本结构上的共性所决定的。从高分子的线链状结构出发，高分子化合物的性质的共同特点至少体现在以下三个方面。

多，但是高分子既然是由很大数目的结构单元构成的，而结构单元之间的相互作用力同小分子的相互作用力相当，那么，无数个结构单元之间的相互作用力的加和将是一个很大的数目。因此高分子间有强大的相互作用力，甚至超过化学键的键能。从而使得即使是非极性聚合物通常也没有气态，只有固态和液态。

排布，因而聚合物有突出的熵效应。它很大程度地影响了高分子的溶解、熔融、共混和力学响应等过程的热力学行为。高分子独有的高弹性，同一般普弹性材料的本质区别在于它起因于构象熵的变化。

都能体现出来，使之表现为突出的力学松弛现象。高分子的力学行为具有时间和温度的双重依

赖性。

习题

1. 各举出两种高分子化合物作为橡胶、塑料、纤维、涂料和粘合剂的应用实例，说明其结构特点。
2. 扼要说明聚合物的一级、二级以及高级结构的具体内容。
3. 从已有知识和高分子结构特点出发，说明高分子为什么会有高弹性。
4. 写出纤维素的化学结构简式，它可以做哪些化学修饰？做什么用？
5. 查阅有关资料说明下列高分子材料的工业化生产年份：尼龙-66，聚对苯二酸乙二酯、高密度聚乙烯、全同聚丙烯、聚氯乙烯、聚二甲基硅氧烷、丁二烯-苯乙烯共聚物，扼要说明其应用。

参考文献

1. Billmeyer F W. Textbook of Polymer Science. 2nd ed. New York: Interscience Publishers, 1971. Chapter 1
2. Flory P J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1953. Chapter 1
3. 钱保功. 化学通报. 1987

第二章　高分子链结构

高分子链结构是指单个高分子的结构。考虑分子片断这一层次，我们要讨论的问题是：链节的元素组成、各组成单元之间的位置关系、分子构型、交联与支化等，把它们称之为高分子的近程结构或化学结构。高分子的化学结构从根本上决定了材料的性质，通过化学结构的改变可在极宽的幅度内调节高分子材料的性能以满足不同需求，从而成为高分子设计的基础。

从整个分子链的水平上考虑，我们面临的问题有：高分子的分子量[①] 与具有不同分子量的高分子组分在体系中所占分数的多少

怎样排布的，如何评价分子链的尺寸大小及其柔顺性，这是高分子的远程结构的研究内容。在影响高分子远程结构的诸多因素中，显然其化学结构起主要作用，同时与其所处的环境有关。明确高分子链结构特点，是探索高分子结构与性能关系的前提。

第一节　高分子的近程结构

2.1.1　高分子链的化学组成

高分子化合物是由聚合单体的部分或全部元素

合而形成的，线链状结构是其主要特征。可满足形成共价键要求的元素很多，除了碳外，还有氮、氧、硫、硅和硼等其他元素。根据构成高分子主链的原子不同，可把高分子分成下列几类：

碳链高分子　它的主链上的全部元素均由碳原子以共价键连接而组成。这类高分子大多由烯烃类单体通过加成聚合制得。如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和聚氯乙烯等通用塑料都是碳链高分子，它们的结构差别仅在于侧基不同，主链完全一样，都是碳。

杂链高分子　它们是主链上除了碳原子外，还含有氧、氮和硫等其他元素并以共价键结合而形成的高分子化合物。这类高分子主要由缩合聚合和开环聚合反应得到。例如聚酯类和聚醚类聚合物主链含有氧原子，聚酰胺类高分子主链含有氮原子，聚砜类高分子主链含有硫原子。

元素高分子　它们是由碳以外的其他元素以共价键结合而形成主链的高分子化合物。已知的如硅、硼、磷、铝和钛等同氧组成的分子链，磷和氮组成的分子链以及全硅分子链等。这类聚合物如果在侧基上含有有机基团，就称为元素有机高分子，例如：

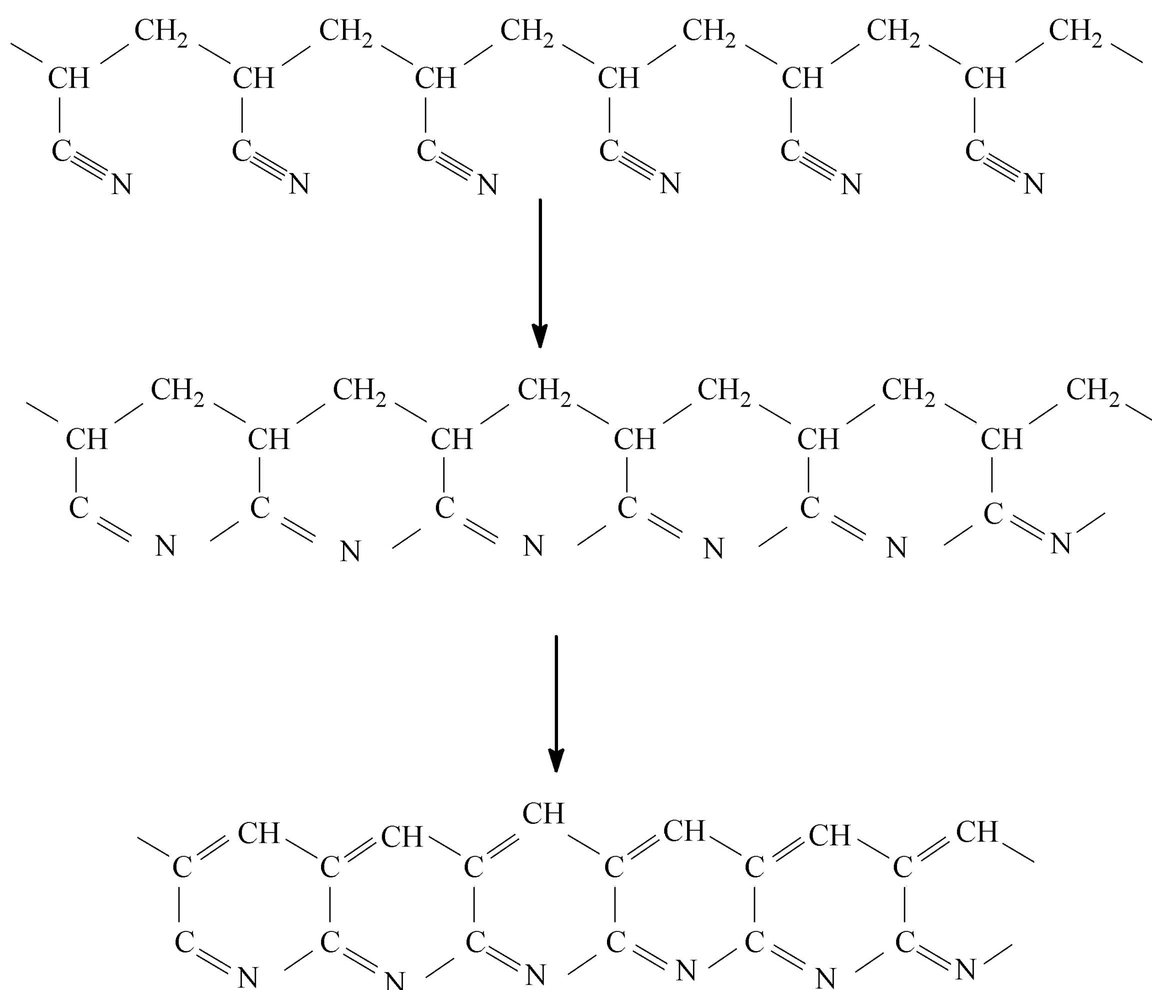


① 在一些出版物和文献中沿用的分子量名称，在国家标准中定名为“相对分子质量”。考虑到学科的习惯，本书仍采用分子量，对应的物理量符号使用 M。

侧基不含有机基团的则称为无机高分子，例如：



梯型和双螺旋型高分子　这类高分子一般主链是杂链，把它单独作为一类是因为它的分子链构成有独特结构：主链由两条分子链平行排列而形成。两条链之间由一系列化学键相连接即形成梯型高分子，而以双股螺旋的形式排列在一起即为双螺旋型高分子。例如聚丙烯腈纤维在惰性气体中受热发生芳构化而形成的聚合物，它可视为由碳碳链和碳氮链连接形成的梯型高分子：



从分子链结构特点上看，除了梯型结构的高分子外，还有把梯型链段以单键联结而成的半梯型高分子以及把高分子链联结成平面结构的片状高分子等其他一些特殊类型，这里就不再详述了。

链的不同组成将赋予高分子以不同的化学与物理性能，从而为高分子材料满足各种应用提供了保证。碳链型高分子一般具有优良的可塑性，主链的非极性结构使其不易水解。杂链高分子因其主链极性而易于发生水解、醇解和酸解等作用，但其结构的规整性和很强的分子间作用力使其耐热性和机械强度一般比纯碳链高分子来得高，可作为工种塑料等结构材料使用。无机高分子常有易水解、稳定性不好的缺点，但耐热性一般很好，元素有机高分子一般兼具有机和无机高分子的特性，目前这类聚合物发展得还很不充分，产品数量有限，大多数尚处于研究阶

段，已有的结果表明，元素高分子的发展前景是十分广阔的。梯型高分子的显著特点是其优异的热稳定性。因为一根链断裂时，分子量可靠另一根链来维持，整个高分子并不降解，只有两条主链在同一梯格同时断裂时，才会使整个分子降解，而这种情况发生的概率与不同处断裂相比是极其小的。梯型高分子的不足之处是加工性能差，半梯型高分子在热性能方面要较全梯型高分子差些，但可使加工性能得到明显改善。

2.1.2 侧基与端基

侧基是同高分子主链连接而分布在主链旁侧除氢以外的其他原子或原子团，主要有卤素、羟基、烷基、烷氧基、羧基、酯基和芳基等。这些基团同样是决定高分子性能的十分重要的因素。我们将看到，侧基的体积、极性以及柔性等对高分子的结晶性、强度和转变等都将产生影响。聚丙烯、聚苯乙烯和聚氯乙烯的主链都是碳碳单键构成的，正是因为侧基彼此不同，造成了三种材料在性能上的显著差别。有的高分子带有可发生离子化的侧基，这样的高分子称为聚电解质。例如聚丙烯酸钠盐，有可解离成阴离子的侧基，称为阴离子型聚电解质。再如聚乙烯胺，其氨基可接受质子形成阳离子，称之为阳离子型聚电解质。聚电解质因其离子型侧基而具有某些特殊性能。

端基是指高分子链端的基团。高分子的聚合度很高，因此端基从体积上或质量上同整个分子相比所占的比例极小，但是其作用并非总是可以忽略的。合成高分子的端基组成取决于聚合过程中链的形成方式和终止机理。端基即可来自于单体本身，也可来自于引发剂、终止剂、分子量调节剂或溶剂。端基对聚合物性能的影响之一是对热稳定性的影响。聚合物热分解可以从端基开始。某些带有羟基、酰氯等端基的聚合物耐热性较差，易于分解，而用某些单官能团化合物同端基反应

学反应活性，可进行嵌段、交联等反应而达到修饰高分子结构的目的。加聚反应的引发剂片段可作为端基引入到高分子上，同一种聚合物因引发剂不同可呈现不同的端基，已经发现在一定的分子量范围内它们有不同的流变性质。端基的效应与侧基不同，受聚合度的影响很大。显然，聚合度越高，端基的权重就越小，对聚合物材料性能的影响也就越小。此外，如果能够准确地测定端基的结构和含量，则可利用它来获得聚合机理的信息以及分子量、支化度等结构因子。

2.1.3 支化与交联

一根高分子链要带有两个端基，我们称之为线链。线链之间可以相对移动，因而有较好的流动性。热塑性高分子多具有线链结构。高分子还可形成支化或交联结构，这样的分子链我们称之为支链和网链。例如，在缩聚过程中有含三个或三个以上的官能团的单体参加反应或者双官能团缩聚中有产生新的反应活性点的条件，在加聚过程中有链转移反应存在或者存在双烯类单体的第二双键活化等，都能生成支化或交联结构的高分子。支化和交联高分子可存在两个以上的端基。图 2 - 1 所示为几种高分子链的拓扑构造。

支化高分子根据支链的长短可分为短支链支化和长支链支化；根据支化规律又可分为梳型、星型和无规支化等类型。支化结构不同，聚合物在性质上亦出现差别。支化高分子带有或长或短的支链，必然要影响到主链的运动，但是分子之间仍是可以彼此分开的，因此它们仍能

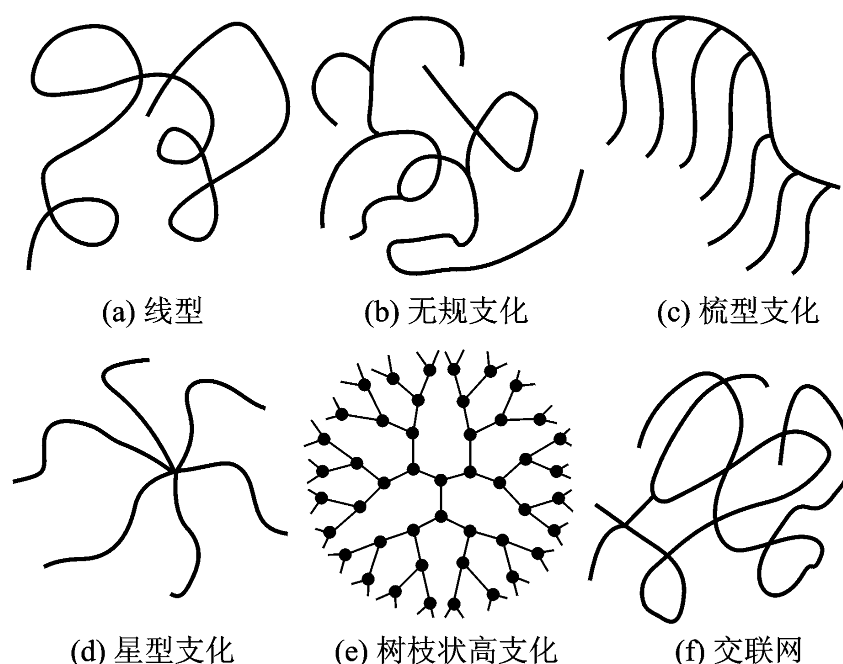
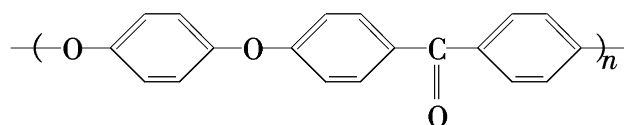


图 2 - 1　高分子链的构造示意图

在受热时熔融和在适当溶剂中溶解，仍具有可塑性。但同线型高分子相比，材料强度一般变差。例如低密度聚乙烯和高密度聚乙烯在性能上的差别
为极少支化的线型分子。又如聚醚醚酮是通过缩聚反应合成的耐温等级很高的热塑性工程塑料，聚合过程所需温度较高，若不能有效地避免支化反应，将使材料的断裂伸长率和耐温等级下降。



聚醚醚酮

支化程度可由单位体积内的支化点数或两个相邻支化点间的平均分子量来描述。这类参数的测定一般比较困难，因此也用具有相同分子量的支化高分子同线型高分子的平均分子尺寸之比或特性黏数之比来评价支化程度的大小。支化分子较线型分子的链段排布得紧凑，因此支化程度越高则上述比值越小。

交联高分子的分子链之间通过链段或化学键连接而形成三维网络，同线型结构与支型结构相对应，把它称为体型结构。热固性塑料、交联橡胶等就是交联高分子的典型实例。交联高分子是体型网格，一整块材料可看成是一个分子，它不能熔融，也不能在溶剂中溶解，只能在交联度不太高时发生溶胀，这种状态也称为凝胶。对于可交联的高分子必须在其交联网络形成之前
其状态就不能再改变了。这当然给材料的合成与加工带来了不便，但交联型结构的形成改善了材料的性能，因而在实际应用中占有重要地位。例如，橡胶材料一般是把线型分子进行硫化交联，这样才能使其具有可逆弹性、避免永久性形变，正是由于硫化工艺的发明，才使天然橡胶这一最早的橡胶品种得以广泛应用；醇酸树脂涂料在涂装后要经过氧化交联才能使漆膜满足使用性能；环氧树脂、酚醛树脂等热固性树脂因其高度的交联结构而表现出良好的耐热性；而将聚乙烯辐射交联制成交联聚乙烯后，其软化温度和机械强度都有所提高

表 2 - 1　聚乙烯的性能比较

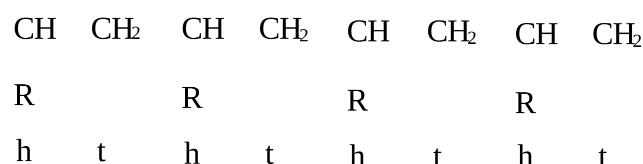
	低密度聚乙烯	高密度聚乙烯	交联聚乙烯
密度/ $g \cdot cm^{-3}$	0.91～0.94	0.95～0.97	0.95～1.40
结晶度/ %	60～70	95	-
熔点/ ℃	105	135	-
拉伸强度/ MPa	7～15	20～37	10～21
最高使用温度/ ℃	80～100	120	135
主要用途	软塑料制品，薄膜材料	硬塑料制品，管材，棒材，单丝绳缆，工程塑料部件	电工器材

描述交联结构的参数为单位体积内交联点的数目或者两个相邻交联点之间网链的平均分子量。交联程度不太大的聚合物，可通过溶胀度或力学性能来评价交联度的大小。有时网状结构(凝胶)
溶胶的含量可推断交联网络的结构。

2.1.4　键接结构

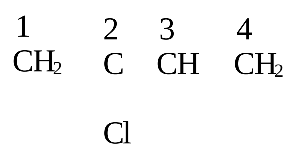
键接结构是指单体单元在形成高分子链时因其相互键接而造成的各基团之间的相对位置。具有对称性结构的单体单元不会引起键接结构的差别，通常的缩聚反应和乙烯的加聚反应都形成单一的键接结构。但结构不对称的单体在聚合时因键接方式不同可导致结构单元上的各基团有不同的位置关系。

α- 取代烯烃具有不对称结构，可表示为：$CHRCH_2$，R 表示取代基。把一个碳作为头另一个碳作为尾



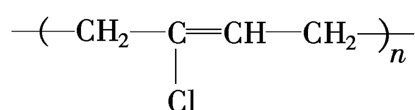
实验表明，大多数情况下烯类单体主要以头 - 尾的顺序键接成高分子，但也偶有头 - 头、尾 - 尾键接的情况发生。

共轭双烯类单体发生加聚反应的链结构同加成方式有关。结构对称的丁二烯 CH_2　CH—CH　CH_2 的聚合有 1，4 - 加聚和 1，2 - 加聚两种方式，前者使主链含有双键，而后者的双键在侧基上。结构不对称的取代丁二烯如 2 - 氯丁二烯

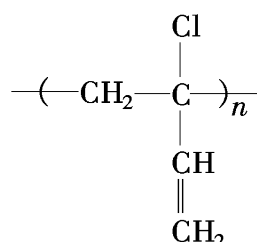


有三种加成方式，链结构为：

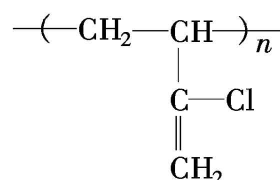
1，4 – 加聚：



1，2 – 加聚：



3，4 – 加聚：



丁二烯的 1，2 - 加聚及取代丁二烯的各种加聚方式所得聚合物的重复单元都是结构上不对称的，因此也存在头 - 尾、头 - 头等键接顺序问题。

键接顺序不同和加成方式不同造成了聚合物在原子组成相同的条件下仍有不同的化学结构，从而影响到它们的性能。例如，顺式聚 1，4 - 丁二烯

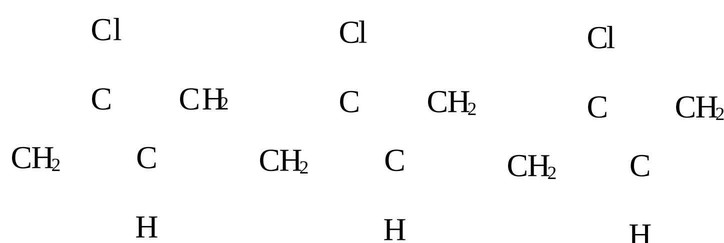
- 108 ℃，而聚 1，2 - 丁二烯的玻璃化温度则为 - 4 ℃，因此后者在低温下很容易发硬发脆。又如，由聚乙烯醇与甲醛缩合制备维尼纶，只有头 - 尾键接结构才能使其羟基易于同甲醛缩合成环，而头 - 头键接的结构就不易缩醛化，致使未反应羟基过多，它既增加了维尼纶纤维的缩水性，又降低了纤维的强度。另一方面，也可对键接结构的异构化现象加以利用。例如，用多异氰酸酯交联氯丁橡胶

基位置上的活性氢同异氰酸酯发生反应。

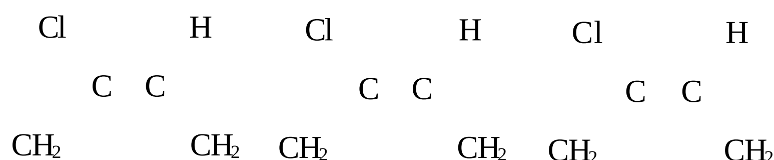
2.1.5　高分子链的构型

构型是指由化学键所决定的原子在空间的几何排列。构型由化学键规定，只有破坏化学键才能使之改变。前面的讨论中我们已经看到键接方式不同可使侧基所处的位置发生变化，下面要说明的是，即使顺序规整性相同的高分子的侧基还可有不同的立体位置，这是构型异构化现象造成的。

顺反异构　又称几何异构，是双键两侧基团的排列方式不同形成的异构体。1，4 - 加聚的双烯类高分子主链上含有双键，其旁侧基团可排在顺式和反式位置上形成两种链结构。例如聚 2 - 氯 - 1，4 - 丁二烯，其反式结构为



其顺式结构为



聚合物链段在两种结构中分别处于双键的反式和顺式位置上，出现哪种构型与聚合条件关系很大。低温下乳液聚合合成的聚氯丁二烯主要为 1，4 - 加成的反式结构，随聚合温度升高，顺式结构含量增多。研究表明，在 - 20 ℃下聚合时聚氯丁二烯的反式结构可达 92.8%，顺式含 6%，而在 40 ℃下聚合反式结构为 85.8%，顺式为 13%。又如丁二烯的聚合，当用钴、镍和钛催化体系时，聚合物主要为顺式结构，而用钡或醇烯催化时则主要为反式结构。

顺反构型不同的聚合物性能上可能会有很大差别。为了提高氯丁橡胶结晶性，要求它含有较多的反式结构。聚丁二烯作为橡胶材料，为了保证弹性必须使用顺式聚合物，而反式聚丁二烯弹性很差，只做塑料用。天然橡胶中含有 98%以上的顺式聚异戊二烯结构，结晶性及结晶熔点较低，密度小，具有优良的橡胶弹性；而杜仲胶
结晶性和熔点都较高，一般做塑料使用，只有通过硫化交联等手段将其规整性充分破坏后才能做弹性体。

旋光异构 又称立体异构，它是由于手性碳原子上的基团的不同排列而产生的异构现象。碳原子以 sp^3 杂化轨道成键时，它处于四面体的中心位置，若与之相连的四个基团都不相同，则该碳原子具有手性。当它处于分子主链上，取代基的不同排布将产生不同的立体构型。

聚 α - 取代烯烃的链节为 $\left(\overset{*}{C}HR-CH_2\right)$，每个链节的 C^* 有两种互为影像的旋光异构体。全部由同一立体构型的结构单元组成的高分子链称为等规立构或全同立构；由两种旋光异构单元交替排列形成的高分子链称为间规立构或间同立构；而两种旋光异构单元无规键接时则称为无规立构或杂同立构。如图 2 - 2 所示，把主链碳原子排列成锯齿状并投影成一条直线，那么，全同立构链的侧基将位于直线的同一侧，间同立构链的侧基交替地排列在两侧，而无规立构链的侧基则在两边无规排布。

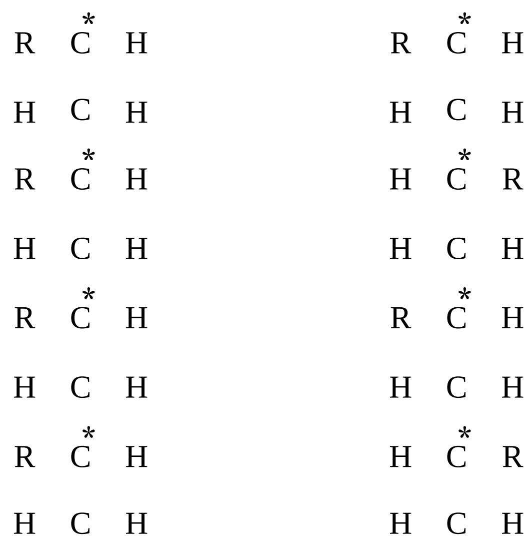
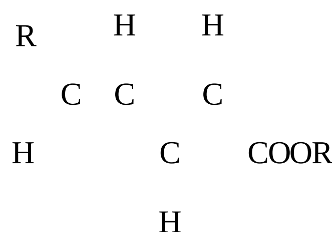
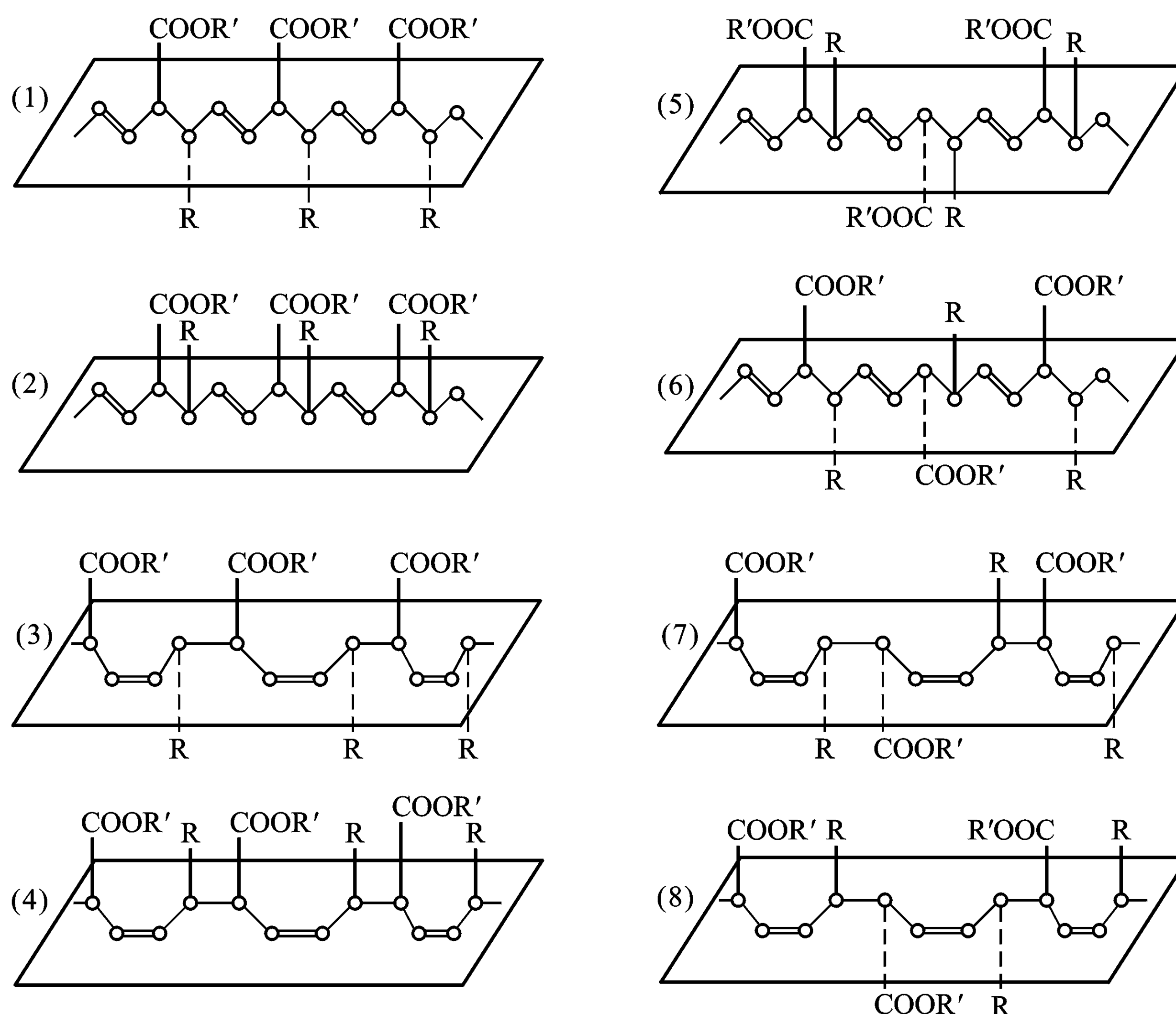


图 2 - 2 高分子的空间立体构型

如果高分子链节既含有不对称碳，又含有双键，则可同时发生顺反异构和旋光异构现象。例如丁二烯衍生物单体



1，4 - 加成聚合时分子链节上有三个不对称点：两个手性碳和一个双键，从理论上可推断出它有 $2^3 = 8$ 种有规构型



(
(
(
(

图 2 - 3　聚取代丁二烯酸酯的构型异构体

高分子链的规整程度可用“规整度”来表征，它指的是全同
所占的百分数。规整性好的聚合物能够结晶，因为它满足原子三维有序排列的条件，而无规聚合物则通常不能结晶。它们在力学性能和光学性能方面有明显差别。

聚合物的规整性同聚合工艺有关，自由基聚合的产物大都是无规的，而配位聚合则可获得有规立构的高分子。后一种方法称为定向聚合。定向聚合方法的建立是高分子科学发展的一个里程碑。

尽管手性有机小分子具有旋光性，但是聚合物中诸多的手性结构存在着内消旋和外消旋作用，即使立构规整性很好的聚合物实际上也不具备旋光性。所谓旋光异构在高分子上只是结构

上的概念，并不意味着分子有旋光性能。

2.1.6　共聚物的序列结构

共聚物是由两种或两种以上结构单元组成的高分子，不同种类的结构单元之间受聚合条件和聚合机理的限制可有多种排列方式，从而造成复杂的序列结构。以 A，B 表示两种链节，它们的共聚物序列有

无规共聚物：~~~ABBABAAABBABBABAAB~~~

交替共聚物：~~~ABABABABABABABABAB~~~

嵌段共聚物：~~~AAAAAAAAABBBBBBBBB~~~

接枝共聚物：~~~AAAAAAAAAAAAAAAAAA~~~

```
                    B            B
                    B            B
                    B            B
                    B            B
                    B            B
                    B            B
                    B            B
                    B            B
                    ~            ~
```

共聚物的结构表征除了确定各类链节的相对含量外，还应确定它们的排布序列。对于二元共聚物，忽略端基因素，则可把聚合物分成以下两类链段：

$$\overbrace{AB\cdots BA}^{l} \qquad \overbrace{BA\cdots AB}^{m}$$

l 和 m 分别是两类链节的个数。当 l 和 m 都相当大时为嵌段共聚物，当 $m = l = 1$ 时为交替共聚物；而无规共聚物则用 l 和 m 取不同数值时所对应的链段的相对含量即序列分布来表征。序列分布可通过核磁共振、红外光谱或色谱等技术来测定，在已知聚合机理的前提下，还可由概率分析或动力学分析从理论上预测。

对于三元以上的共聚物，无疑存在着更复杂的序列分布问题。同时，共聚物的同类单元之间仍存在前述键接顺序、几何构型等结构问题。因此共聚物的结构是十分复杂的，可变化的因素很多，但是，也正是这种复杂性为共聚物的结构设计提供了更多的思路，使人们可从多方面调节结构变化以满足不同材料的性能要求。

无规共聚物中结构单元无规连接，不但改变了结构单元之间的相互作用，也同时改变了分子链之间的相互作用。在溶液性质、结晶性质和力学性质等方面共聚物都同各自的均聚物不同。例如聚乙烯为结晶性很高的非极性塑料，而将乙烯同乙酸乙烯酯共聚则既可破坏聚乙烯链的规整性而使结晶度下降，又引入了极性侧基，可做热熔胶使用。乙烯与丙烯共聚则可得到弹性体——乙丙橡胶。

ABS 树脂是用途广泛的工程塑料，它是丙烯腈、丁二烯和苯乙烯形成的三元共聚物。共聚方式一般为无规共聚与接枝共聚相结合。改变其组成和共聚工艺可得到一系列结构和性能不尽

相同的材料。一般来说，ABS树脂兼具三种组分的特性，由丙烯腈提供硬度、抗张强度和抗腐蚀性，由丁二烯提供韧性，由苯乙烯提供流动性以改善加工性能。ABS树脂的开发应用是通过共聚结构来改善材料性能的典型实例。

嵌段和接枝共聚物是相继进行两步或多步聚合反应而得到的。嵌段与接枝共聚物的结构特点是各组分保持其均聚物的链结构而不同均聚物链之间又以化学键相连接共同形成大分子。不同的聚合物往往是不互容的，因此嵌段或接枝共聚物在聚集态中两种链段独自形成彼此受到化学键限制的两个亚微观相。这种多相材料往往表现出两相的综合性能。

氯丁橡胶可用做多种材料的粘合剂，广泛应用于制鞋业中。但氯丁橡胶粘合剂对聚氯乙烯等材料的粘接因被粘物的增塑剂向界面扩散而使粘着强度下降。把甲基丙烯酸甲酯作为第二组分同氯丁橡胶主链接枝共聚，所得的接枝型粘合剂的甲基丙烯酸甲酯相可有效地吸附增塑剂，从而对聚氯乙烯等材料有优良的粘接性能。SBS树脂是由离子聚合制得的苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯三嵌段共聚物。聚丁二烯在常温下是一种橡胶，聚苯乙烯则是塑料。在聚集态，可使SBS树脂的聚丁二烯链段形成连续的橡胶相而聚苯乙烯链段分散在连续相中形成团簇微区
在一定温度范围聚苯乙烯微相区对聚丁二烯链段起交联作用，而在高温下聚苯乙烯也能流动。这样，SBS可在高温下加工成型而在常温下具有橡胶的性能，因而是一种热塑性的橡胶材料，又称为热塑性弹性体。

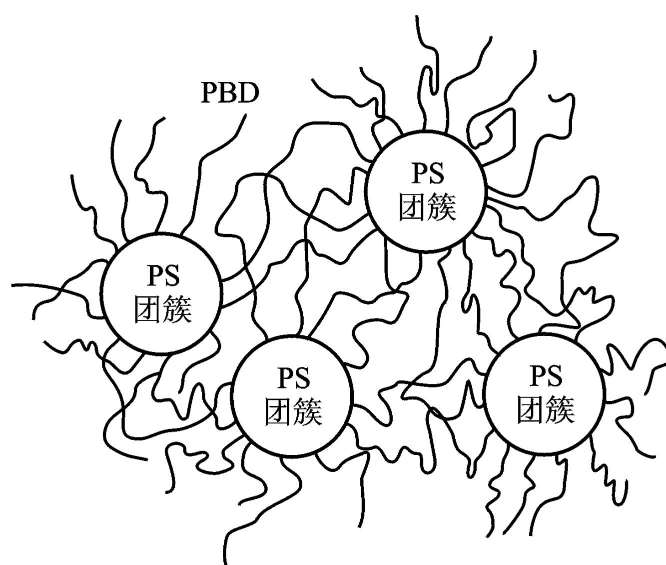


图2-4　苯乙烯 - 顺丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物的结构示意图
[在聚丁二烯橡胶
(PS)

第二节　分子量的统计分析

高分子是由数目庞大的小分子聚合得到的高分子量的化合物。正是因为它的极高的分子量使其物理性能同小分子有质的差别。聚合物材料的性能在一定范围内随分子量的增大而提高，为此我们期望聚合物材料有较高的分子量。另一方面，太高的分子量又给材料加工造成困难。兼顾到材料的使用性能与加工性能两方面的要求，高分子的分子量大小应控制在一定范围之内。

除了少数几种天然蛋白质外，绝大多数天然的或合成的聚合物其每个分子链所含有的结构单元数并不完全相同，因此聚合物是由大小不等的高分子同系物组成的混合物，即高分子的分子量具有多分散性。通常我们所说的某聚合物的分子量指的是某种意义上的统计平均值，因为聚合物的分子量分布是多分散的，所以即使平均分子量相同的两种某类聚合物材料，其分子量分布也可能并不相同。这里我们介绍分子量的统计意义。

2.2.1 平均分子量的定义

设质量为 w 的某一高分子试样中含有一系列分子量大小不等的物种，总物质的量为 n。其中第 i 种分子物种的分子量为 M_i，物质的量为 n_i，质量为 w_i，那么，第 i 种分子的数量分数为

$$N_i = \frac{n_i}{\sum_{(i)} n_i} = \frac{n_i}{n} \qquad (2-1)$$

质量分数为

$$W_i = \frac{w_i}{\sum_{(i)} w_i} = \frac{w_i}{w} \qquad (2-2)$$

若把高分子试样看成是由所含珍珠数(链节数) N 个珍珠串组成的集合体。按照概率论的观点，数量分数 N_i 表示从中任选一根"珠串"其分子量恰为 M_i 这一事件出现的概率，而质量分数 W_i 则表示从中任选一粒"珍珠"其所属珠串的分子量恰为 M_i 时的概率。N_i 和 W_i 因 i 的不同而有一系列数值，反映了高分子分子量的数量分布和质量分布。由分布可求出关于分子量不同次幂的各种平均值，在统计学中称之为统计矩数。从数量分布出发有

零次矩 $$\langle M^0\rangle_n = \sum_{(i)} N_i M_i^0 = 1$$

一次矩 $$\langle M\rangle_n = \sum_{(i)} N_i M_i$$

二次矩 $$\langle M^2\rangle_n = \sum_{(i)} N_i M_i^2 \qquad (2-3)$$

等等。这里及以后除特殊说明外尖括号均表示"平均"。从质量分布出发有

零次矩 $$\langle M^0\rangle_w = \sum_{(i)} W_i M_i^0 = 1$$

一次矩 $$\langle M\rangle_w = \sum_{(i)} W_i M_i$$

二次矩 $$\langle M^2\rangle_w = \sum_{(i)} W_i M_i^2 \qquad (2-4)$$

等等。我们把分子量关于数量分布的一次矩称为数均分子量，把分子量关于质量分布一次矩称为质均分子量或重均分子量。因为

$$w_i = n_i M_i$$

$$W_i = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i}$$

所以

$$\langle M\rangle_w = \frac{\sum_{(i)} N_i M_i^2}{\sum_{(i)} N_i M_i} = \frac{\langle M^2\rangle_n}{\langle M\rangle_n} \qquad (2-5)$$

就是说，重均分子量是关于数量分布的二次矩与一次矩的比值。如果知道试样的质量分布，也可计算数均分子量:

$$\langle M\rangle_n = \sum N_i M_i = \frac{\sum_{(i)} n_i M_i}{\sum_{(i)} n_i} = \frac{\sum_{(i)} w_i}{\sum_{(i)} \frac{w_i}{M_i}} = \sum_{(i)} \frac{W_i}{M_i}^{-1} \tag{2-6}$$

定义 $z_i = w_i M_i$，以 Z 量统计平均的分子量称为 Z 均分子量，可表示为

$$\langle M\rangle_z = \frac{\sum z_i M_i}{\sum z_i} = \frac{\langle M^2\rangle_w}{\langle M\rangle_w} = \frac{\langle M^3\rangle_n}{\langle M^2\rangle_n} \tag{2-7}$$

它是更高一级的两相邻统计矩数的比值。类似地还可以由更高次的统计矩数定义 $Z+1$ 均、$Z+2$均等平均分子量。各种平均分子量可用通式表示为

$$\langle M\rangle_x = \frac{\langle M_i^{\beta+1}\rangle_n}{\langle M_i^{\beta}\rangle_n} \quad (\beta = 0,1,2,\cdots) \tag{2-8}$$

β 取不同的数值分别对应于数均、重均和 Z 均等不同意义的平均分子量。因为统计矩数越高，对分子量较高的物种加权越大，所以有 $M\rangle_n \leq \langle M\rangle_w \leq \langle M\rangle_z$，等号对应于单分散聚合物。

用稀溶液黏度法测得的平均分子量称为黏均分子量，由下式定义:

$$\langle M\rangle_\eta = \sum W_i M_i^a {}^{1/a} \tag{2-9}$$

式中 a 为 Mark - Houvink 方程　　$a = 1$ 时，$M\rangle_\eta = \langle M\rangle_w$，当 $a = -1$ 时，$M\rangle_\eta = \langle M\rangle_n$。通常 a 值在 0.5 至 1 之间，因此黏均分子量 $M\rangle_\eta$ 的数值在 $M\rangle_n$ 和 $M\rangle_w$ 之间，更接近于 $M\rangle_w$。

高分子的分子量相当大，比其重复单元的式量要大几个数量级，而高分子同系物分子之间质量的最小差值为一个重复单元的质量，同聚合物的分子量相比它可视为无穷小量。这样，可以认为聚合物的分子量是连续变化的。N_i 和 W_i 可看成是关于分子量的连续分布函数 $N\ \ M)$ $W\ \ M)$

积分:

$$\langle M^R\rangle_n = \int_0^\infty N\ \ M)\ M^R \mathrm{d}M$$

$$\langle M^R\rangle_w = \int_0^\infty W\ \ M)\ M^R \mathrm{d}M \quad (R = 0,1,2,\cdots) \tag{2-10}$$

各种平均分子量定义为

$$\langle M\rangle_n = \int_0^\infty N\ \ M)\ M\mathrm{d}M = \int_0^\infty \frac{W\ \ M)}{M}\mathrm{d}M^{-1}$$

$$\langle M\rangle_w = \frac{\int_0^\infty N\ \ M)\ M^2\mathrm{d}M}{\int_0^\infty N\ \ M)\ M\mathrm{d}M} = \int_0^\infty W\ \ M)\ M\mathrm{d}M$$

$$\langle M\rangle_z = \frac{\int_0^\infty N\ \ M)\ M^3\mathrm{d}M}{\int_0^\infty N\ \ M)\ M^2\mathrm{d}M} = \frac{\int_0^\infty W\ \ M)\ M^2\mathrm{d}M}{\int_0^\infty W\ \ M)\ M\mathrm{d}M}$$

$$\langle M\rangle_\eta = \int_0^\infty W\ \ M)\ M^a\mathrm{d}M^{1/a} \tag{2-11}$$

2.2.2　分布宽度

为了描述多分散的高分子分子量的分散程度，需要知道其分子量的分布情况。有时为方便起见，常用分布宽度指数 σ^2 来表征高分子分子量的分散性。σ^2 指的是试样中各物种的实际分子量同试样的平均分子量的差值的平方的平均值。分子量分布越宽，σ^2 越大。下面我们推导 σ^2 同平均分子量的关系。

以数均分子量作为参考标准，依 σ^2 的定义有

$$\begin{aligned}\sigma_n^2 &= \langle (M-\langle M\rangle_n)^2\rangle_n \\ &= \int_0^{\infty} (M^2 - 2M\langle M\rangle_n + \langle M\rangle_n^2)\, N(M)\, \mathrm{d}M \\ &= \langle M^2\rangle_n - \langle M\rangle_n^2\end{aligned}$$

即 σ^2 等于分子量数量分布的二次矩减去一次矩的平方。但是

$$\langle M^2\rangle_n = \langle M\rangle_w \langle M\rangle_n$$

代入上式得

$$\sigma_n^2 = \langle M\rangle_n^2 \left(\frac{\langle M\rangle_w}{\langle M\rangle_n} - 1\right) \tag{2-12}$$

若以重均分子量作为标准，类似地推导得到

$$\sigma_w^2 = \langle M\rangle_w^2 \left(\frac{\langle M\rangle_z}{\langle M\rangle_w} - 1\right) \tag{2-13}$$

可见 σ^2 的大小取决于两种平均分子量的比值，文献中有时直接使用这一比值来表示聚合物的分子量分散程度，称之为多分散系数，以 d 表示。分子量分布越宽，多分散系数 d 和分布宽度指数 σ^2 越大。由定义可知，d 和 σ^2 的数值还同参考标准有关。对于单分散试样，$\langle M\rangle_n = \langle M\rangle_w = \langle M\rangle_z$，$d = 1$，$\sigma^2 = 0$。

2.2.3　分子量分布的表示方法

已经指出多分散的聚合物分子量分布情况可由 $N(M)$　$W(M)$
也可看成是连续函数。聚合物的分子量分布的具体形式同聚合反应机理有关，因此原则上从恰当的聚合反应模型出发通过统计分析可预期分子量分布情况。当然理论结果要靠实验来检验。在实际工作中，人们往往更关注分子量分布的实验测试结果。分子量分布既可用列表或图解的方法来表示，也可表示为数学公式——分布函数。

(1) 列表法　把高分子试样的各分子物种的分子量与对应的质量分数或数量分数列成表格来表示其分子量分布。实际上难以获得所有物种的信息，而是得到平均分子量不同的若干级分及其对应的质量分数，由此列表可粗略地反映试样的分子量分布情况。

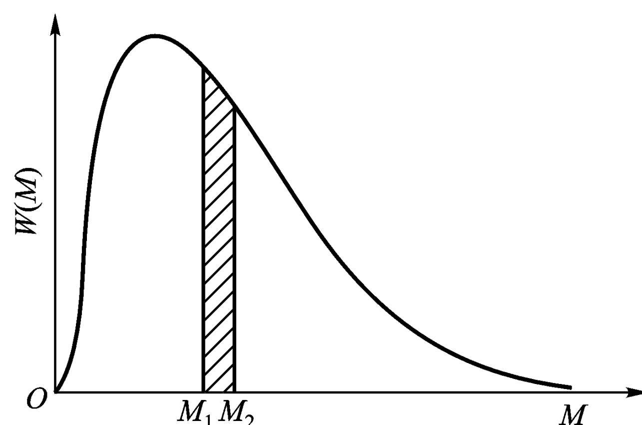


图 2-5　分子量的质量微分分布曲线

(2) 图解法　以分子量为横坐标，以高分子物种的数量分数或质量分数为纵坐标，可把分子量分布情

况表示为一条曲线　2 - 5)　　线。分子量为 M 的物种的数量或质量分数由曲线上的一点　$N(M)$或 $W(M), M]$

另一种图解表示法为质量积分分布曲线(图 2 - 6)　它对于沉降分级

标 $I\ \ M)$　　M 的所有高分子累积起来的质量分数。即

$$I\ \ M) = \int_0^M W\ \ M)\,\mathrm{d}M$$

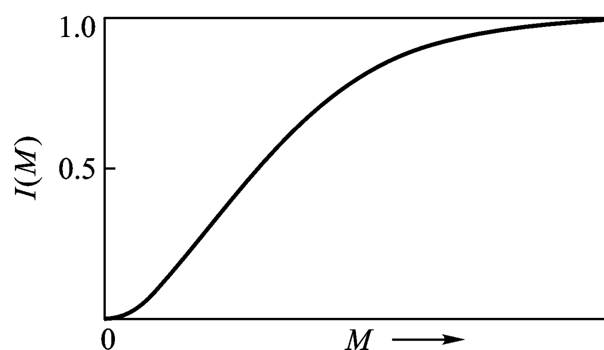


图 2 - 6　质量积分分子量分布曲线

分子量为 M 的组分的质量分数为曲线在点　$I(M), M]$ 的导数。类似地可以用累积摩尔分数对分子量作图，称为数量积分分布曲线。

(3) 函数法　分子量分布曲线可用某一函数描述。函数的具体形式可凭经验设定，使之同实测结果拟合，确定出函数的可调节参数，即得所测试样的分子量分布函数，称为模型分布函数。这里介绍常用的三个函数。

董履和函数：它有两种形式，其积分形式为

$$I\ \ M) = 1 - \exp\ \ - YM^{Z}) \qquad (2-14)$$

对其微分，得微分分布函数

$$W\ \ M) = YZM^{Z-1}\exp(- YM^{Z}) \qquad (2-14')$$

式中 Y 和 Z 是调节参数。结合平均分子量的定义式 2 - 11)

均分子量同调节参数的关系：

$$\langle M\rangle_n = \ \ Y^{1/Z} r\ \ 1 - \frac{1}{Z}\qquad ^{-1}$$

$$\langle M\rangle_w = Y^{-\frac{1}{Z}} r\ \ 1 + \frac{1}{Z}$$

$$\langle M\rangle_z = Y^{-\frac{1}{Z}} r\ \ 1 + \frac{2}{Z}$$

$$\langle M\rangle_\eta = Y^{-\frac{1}{Z}}\ \ r\ \ 1 + \frac{a}{Z}\qquad ^{1/a}$$

对数正态分布函数：

$$W\ \ M) = \frac{1}{\beta\ \ \pi}\frac{1}{M}\exp\ \ - \frac{1}{\beta^2}\ln^2\frac{M}{M_p} \qquad (2-15)$$

以分子量的对数做变量，则

$$W\ \ \ln M) = \frac{1}{\beta\ \ \pi}\exp\ \ - \frac{1}{\beta^2}\ln^2\frac{M}{M_p} \qquad (2-15')$$

函数曲线为对称分布的钟形曲线，极值为 $\ln M_p$，另一参数 β 同分布宽度有关，可以计算出平均分子量同调节参数的关系为

$$\langle M\rangle_n = M_p\exp\ \ - \beta^2/4)$$

$$\langle M\rangle_w = M_p\exp(\beta^2/4)$$

$$\langle M\rangle_z = M_p\exp(3\beta^2/4)$$

Schulz 函数:

$$W(M) = \frac{Y^{h+1}}{\Gamma(h+1)} M^{h} \exp(-YM) \qquad (2-15'')$$

式中 Y 和 h 为两个调节参数，由此计算平均分子量为

$$\langle M \rangle_n = \frac{h}{Y}$$

$$\langle M \rangle_w = \frac{h+1}{Y}$$

$$\langle M \rangle_z = \frac{h+2}{Y}$$

$$\langle M \rangle_\eta = \frac{1}{Y}\left[\frac{\Gamma(h+a+1)}{\Gamma(h+1)}\right]^{1/a}$$

图 2 - 7 所示为三种分布曲线的比较。

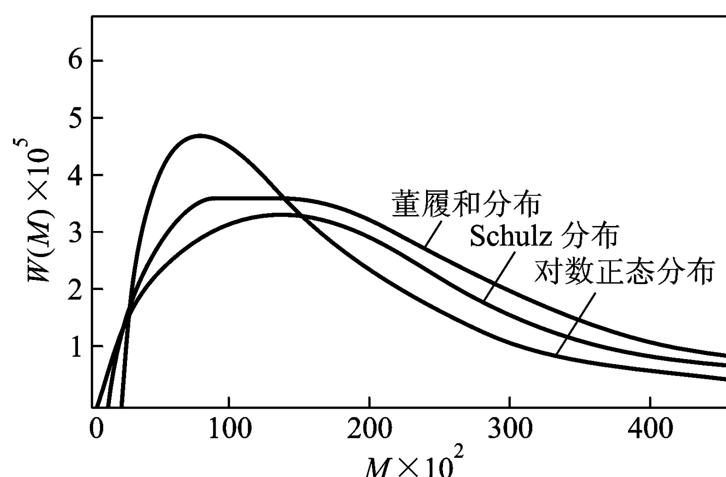


图 2 - 7　董履和分布，对数正态分布和 Schulz 分布的 $W(M)$ - M 图

$(\langle M \rangle_n = 10^{4}, \langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n = 2)$

从聚合反应机理出发，通过解动力学方程或概率的方法也可推导出分子量分布函数，称之为理论分布函数。它把分子量参数同反应参数直接联系起来，可描述整个过程的分子量变化。分子量分布的理论推导已超出本书的讨论范围，对这方面工作的了解可参考其他有关文献。

第三节　链末端距和回转半径

2.3.1　高分子链构象的概念

远程结构是关于整个高分子链的结构，是高分子链结构的第二个层次。远程结构的研究内容包括高分子链的质量和构象两个方面。

一个很长的高分子链，通常含有数目众多的 σ 键，这种 σ 键的轴对称性使得以 σ 键相连的两原子可相对旋转而不影响 σ 键的电子云分布。为了同整个分子的转动相区别，把这种关于 σ 键的转动称为分子内旋转。

高分子链上的单键内旋转必然改变其他键的空间取向从而改变键结构单元上的各原子的空

间位置。所谓构象就是指由于高分子链上的化学键的不同取向引起的结构单元在空间的不同排布。这种排布状态的改变并不改变分子链的化学结构，只需键的旋转角发生变化即可实现，所需能量较容易满足。分子的热运动可使其构象状态每时每刻都在发生变化，寿期为 10^{-11}～10^{-12} s 数量级。一个高分子链通常含有大量的单键。设有 N 个单键，每个键可取 M 个不同的旋转角，则该分子可能的构象数为 M^N 个。这是一个巨大的数字！高分子链的构象是如此变化不定、数目众多而且形态各异，很难建立起构象 - 时间的直接关系，只能以统计方法讨论实现某种构象的概率。

高分子构象的改变将引起分子形状和分子尺寸的改变。当高分子链取蜷曲的构象时，分子尺寸就比较紧缩，当高分子链取舒展的构象时，分子尺寸就要扩张。我们用“均方末端距”来描述分子尺寸，借以描述高分子构象。

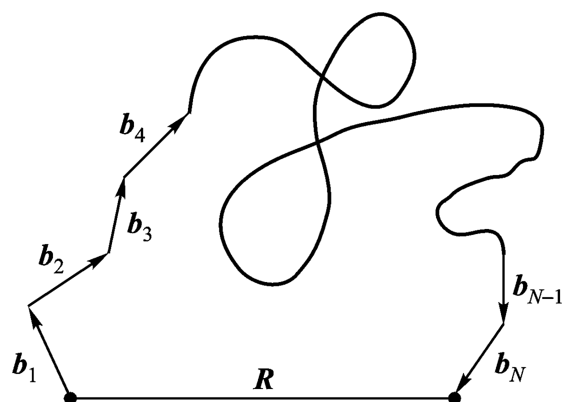


图 2 - 8　分子链的键向量与末端向量

末端距是从线型分子的一端到另外一端的一个向量，也称之为末端向量，以 ***R*** 表示，其大小是两端点的距离。从几何学上考虑，***R*** 是分子主链各化学键的向量和

$$\boldsymbol{R} = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{b}_i \qquad (2-16)$$

显然，只要高分子的始端和终端的相对位置固定，不论链中间的化学键取向如何变化，分子链的末端距总是不变的。换句话说，一个末端距包含有众多个链构象。因此末端距的研究要比直接研究链构象来得简单。

虽然末端距综合了众多的链构象，但分子的热运动同样要使末端距的大小和方向不断发生变化。末端距的数值只能是某种统计意义上的平均值。为了消除方向因素而只考虑其绝对大小，我们取末端向量自身的点积即末端距的平方来求平均值，从而把它转化成标量以便于比较。这个末端距平方的平均值称为均方末端距，以 $\langle R^2\rangle$
要物理量。

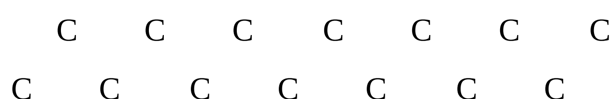
描述链尺寸的另一个参数是回转半径，其意义是链质心到各质点距离的平均值。回转半径和均方末端距体现着同一问题的不同方面，在确定的链模型下有确定的关系。

2.3.2　均方末端距的几何计算

1. 伸展链

除了少数棒状分子只有一种直链型构象外，大多数分子其直链构象只是它的无数种构象中的一种，不能代表分子的平均尺寸。了解高分子链在充分伸展状态下的末端距的目的在于把它同分子的平均末端距比较从而了解分子链的蜷曲程度。

一些高分子在伸展状态下取锯齿型结构。例如聚乙烯分子的主链为



设键长为 b，相邻两键夹角为 α，键数为 N，则 R^2 为实际链长的平方，由下式计算：

$$R^2 = \left(Nb\cdot\sin\frac{\alpha}{2}\right)^2 \qquad (2-17)$$

若夹角为 109.5°，可求得 $R^2_{锯齿}$ 约为 $2N^2b^2/3$。

伸展链的另一种类型为螺旋型结构。例如聚丙烯因侧基的排斥效应使主链化学键按三角柱状螺旋排列，每六个化学键为一个旋转周期，我们把螺旋型结构的分子链的各主键投影到链的伸展方向上，再加和就得到链的长度。这时末端距平方为

$$R^2_{螺旋} = \left[f(\theta_1) b + f(\theta_2) b + \cdots + f(\theta_x) b \right] \frac{N}{x} \quad ^2 = K^2 N^2 b^2 \qquad (2-18)$$

式中 $f\ \theta_i)$ i 个键的取向角 θ_i 有关的参数，x 为一个循环周期所含的键数，K 为取向参数的平均值:

$$K = \frac{1}{x} \sum_{i=1}^{x} f\ \theta_i)$$

可见，伸展链的长度同聚合度成正比，因而其末端距平方正比于聚合度的平方。

2. 自由连接链(理想链)

考虑一个均链高分子，主链上各键的键长均为 b，键向量以 $\boldsymbol{b}$ 表示，由式 2-16)

$$\boldsymbol{R}^2 = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{b}_i \quad ^2 = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{b}_i^2 + \sum_{i \neq j} \boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{b}_j \qquad (2-19)$$

同方向的两个向量的点积等于其模的数量积，即

$$\boldsymbol{b}_i^2 = b^2 \quad (i = 1, 2, \cdots, N)$$

故式(2-19)

$$\begin{aligned} \boldsymbol{R}^2 &= Nb^2 + \sum_{i \neq j} \boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{b}_j \\ &= Nb^2 + 2\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^{N} \boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{b}_j \end{aligned} \qquad (2-20)$$

均方末端距为

$$\langle R^2 \rangle = Nb^2 + 2\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^{N} \langle \boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{b}_j \rangle \qquad (2-21)$$

这样，把求末端距平均值的问题转化为对不同键矢量的点积求平均值的问题。

自由连接链的模型是一个理想化的简单模型，该模型假定分子是由足够多的不占有体积的化学键所组成，这些键的取向不受键角和相邻键的旋转角的限制，在三维空间的任何方向上的取向概率是等同的。

向量 $\boldsymbol{b}_i$ 和 $\boldsymbol{b}_j$ 的点积为 $\boldsymbol{b}_j$ 在 $\boldsymbol{b}_i$ 方向上的投影同 $\boldsymbol{b}_i$ 的模的乘积。由于键的取向在各方向上的概率相等，因此作为平均结果， $\boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{b}_j\rangle$

$$\langle R^2 \rangle_{\text{i}} = Nb^2 \qquad (2-22)$$

3. 受限链

高分子主链各原子是以共价键相连接，而共价键是带有方向性的。如碳碳键相邻夹角为 109.5°，因此在真实分子链中键的取向不可能是任意的。如果只考虑键角的限制，并假定分子链中键角是固定的，而每个键在固定键角所允许的方向上可自由旋转，这种链称为自由旋转链。下面讨论自由旋转链模型的 $\boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{b}_j\rangle$

首先考虑相连的三个键向量 $\boldsymbol{b}_i$，$\boldsymbol{b}_{i+1}$ 和 $\boldsymbol{b}_{i+2}$，由于键角的限制　2 - 9) 将限制在一个顶角为 2θ 的锥面上。无论第 i 个键处于什么旋转状态，恒有

$$\langle \boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{b}_{i+1} \rangle = b^2 \cos\theta \qquad (2-23)$$

现在求　$\boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{b}_{i+2} \rangle$　$i+1$ 键的旋转状态的影响。为此把 $\boldsymbol{b}_{i+2}$ 分解成两个分向量，一个是同 $\boldsymbol{b}_{i+1}$ 平行的分向量 $\boldsymbol{b}_A$，一个是同 $\boldsymbol{b}_{i+1}$ 垂直的分向量 $\boldsymbol{b}_B$，则有

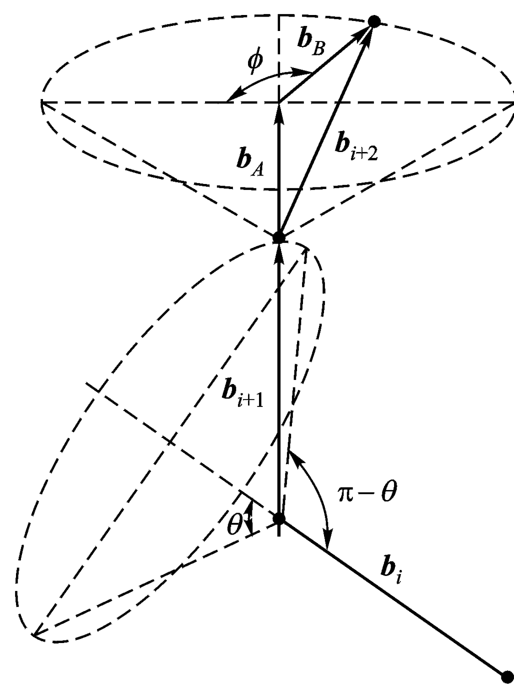


图 2 - 9　相连的三个键向量

$$\langle \boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{b}_{i+2} \rangle = \langle \boldsymbol{b}_i \cdot (\boldsymbol{b}_A + \boldsymbol{b}_B) \rangle$$
$$= \langle \boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{b}_A \rangle + \langle \boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{b}_B \rangle \qquad (2-24)$$

$\boldsymbol{b}_B$ 同 $\boldsymbol{b}_i$ 的夹角随第 $i+1$ 键的旋转状态而变化。由于键旋转是自由的，$\boldsymbol{b}_B$ 在所限定的 2π 方向上取向概率均等，使得平均值　$\boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{b}_B \rangle$　$\boldsymbol{b}_A$ 的模为 $b\cos\theta$，且同 $\boldsymbol{b}_i$ 的夹角恒为 θ，因此有

$$\langle \boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{b}_{i+2} \rangle = \langle \boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{b}_A \rangle = b^2 \cos^2\theta$$

用类似的方法，对 $\boldsymbol{b}_{i+k}$ 依次做　$k-1$)　$\boldsymbol{b}_{i+1}$ 平行分量的模为 $b\cos^{k-1}\theta$，于是:

$$\langle \boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{b}_{i+k} \rangle = b^2 \cos^k\theta$$

令 $j = i + k$，则有

$$\langle \boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{b}_j \rangle = b^2 \cos^{j-i}\theta \qquad (2-25)$$

把式 2 - 25)　2 - 21)

$$\langle R^2 \rangle_{\mathrm{fr}} = Nb^2 + 2b^2 [(N-1)\cos\theta + (N-2)\cos^2\theta + \cdots + \cos^{N-1}\theta]$$
$$= Nb^2 + 2Nb^2\cos\theta \quad 1 + \cos\theta + \cos^2\theta + \cdots + \cos^{N-2}\theta] -$$
$$2b^2\cos\theta \quad 1 + 2\cos\theta + 3\cos^2\theta + \cdots + (N-1)\cos^{N-2}\theta]$$

N 很大时，利用求和公式得

$$\langle R^2 \rangle_{\mathrm{fr}} = Nb^2 + \frac{2Nb^2\cos\theta}{1-\cos\theta} - \frac{2b^2\cos\theta}{(1-\cos\theta)^2}$$
$$= Nb^2 \quad \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta} - \frac{2\cos\theta}{N(1-\cos\theta)^2} \qquad (2-26)$$

因为 N 是一个很大的数，上式第二项可忽略，从而得到自由旋转链的均方末端距表达式:

$$\langle R^2 \rangle_{\mathrm{fr}} = Nb^2 \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta} \qquad (2-27)$$

真实的高分子链的取向不但受键角限制，而且键的旋转也并不自由，内旋转角　的取值不是等概率的，是关于它所处势能状态的函数。如果假设每个键的旋转是独立的，同其他键的状态无关，就称之为独立受阻旋转链。以聚乙烯为例，理论计算表明其均方末端距为

$$\langle R^2 \rangle_{\mathrm{h}} = Nb^2 \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta} \cdot \frac{1+\langle \cos\quad \rangle}{1-\langle \cos\quad \rangle} \qquad (2-28)$$

式中

$$\langle \cos \quad \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \cos \quad \exp \; - \; E(\quad)/ \; kT] \; \mathrm{d}}{\int_0^{2\pi} \exp \; - \; E(\quad)/ \; kT] \; \mathrm{d}} \qquad (2 - 29)$$

E) 内旋转势函数，其意义将在后面讨论。如果考虑键与键之间的相互影响，即所谓相关受阻链，问题更加复杂，本书不做讨论。

比较式(2 - 22) 2 - 27) 2 - 28)
也依次增大。但它们有一个共同点，那就是都同 N 的一次方成正比，即 $R^2\rangle \propto Nb^2$，在不同的模型中，比例系数分别为 1， $1 + \cos\ \theta)$ $1 - \cos\ \theta)$ $1 + \cos\ \theta)$ $1 + \langle \cos \ \rangle)$ $1 - \cos\ \theta)$ $1 - \langle \cos \ \rangle)$
上任意两相距较远的键 i 和 j 的均方距离可表示为

$$\langle r_{ij}^2 \rangle \propto | \, i - j | \, b^2 \qquad (2 - 30)$$

同伸展链构象末端距比较可见，非刚性链的均方末端距较其分子链长的平方要小得多 N 倍)
象形象地称为“无规线团”。

2.3.3 回转半径

对于线型链，末端距具有明确的意义。对于多于两个端基的支化高分子的描述用末端距就不合适了。这时可用均方回转半径来描述分子尺寸，它比末端距的讨论对象广泛，且可以从实验直接测定得到。

均方回转半径是指质心到各质点的向量 $\boldsymbol{s}_i$ 平方的质量平均值，记为 $S^2\rangle$
它是关于质心的质点分布的二次矩:

$$\langle S^2 \rangle = \frac{\sum_{(i)} m_i \langle \boldsymbol{s}_i^2 \rangle}{\sum_{(i)} m_i} \qquad (2 - 31)$$

式中 m_i 为第 i 个质点的质量。由于高分子链有数目众多的构象，而每个构象都有一组质心到质点的向量 $\boldsymbol{s}_i$ 与之对应，因此 $\boldsymbol{s}_i$ 本身也只具有平均意义，是关于各种可能构象的平均值。就是说，高分子链的均方回转半径在数学上有两次平均，首先对构象状态进行平均，然后再对质量分布进行平均。因此式 2 - 31) $\boldsymbol{s}_i^2$ 加上了表示平均意义的尖括号。如果高分子的各个质点 N 个) m，则式 2 - 31)

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \langle \boldsymbol{s}_i^2 \rangle \qquad (2 - 32)$$

这里高分子链的质量看成为 N 个质点的质量总和。$\boldsymbol{s}_i$ 是质心到质点的向量，如果把质点看作集中在键向量端点，那么 $\boldsymbol{s}_i$ 同键向量间在特定的构象下有明确的对应关系。我们已经知道，线型聚合物的末端距是键向量的加和，而回转半径是 $\boldsymbol{s}_i$ 的函数因而也同键向量有关，因此，作为链构象的统计平均参数，线型聚合物的均方回转半径同均方末端距必然有一定联系。

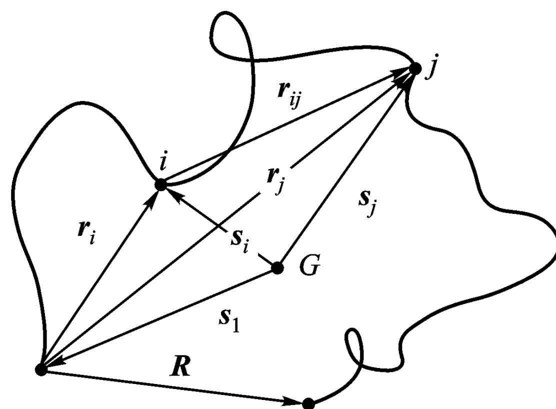


图 2 - 10 向量 $\boldsymbol{s}_i$ 和 $\boldsymbol{r}_{ij}$ 示意图

如图 2 - 10 所示，以 G 表示质心，它到第 i 个链节的向量为 $\boldsymbol{s}_i$，起始链节到第 i 和第 j 个链节的向量以 $\boldsymbol{r}_i$ 和 $\boldsymbol{r}_j$ 表示，而点 i 到点 j 的向量以 $\boldsymbol{r}_{ij}$ 表示，$\boldsymbol{R}$ 为末端距。那么，对于一种特定的分子链构象，回转半径的平方为

$$S^2 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{s}_i^2$$

根据向量代数做以下运算:

$$\begin{aligned} S^2 &= \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} (\boldsymbol{s}_1 + \boldsymbol{r}_i)^2 \\ &= \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} (\boldsymbol{s}_1^2 + \boldsymbol{r}_i^2 + 2\boldsymbol{s}_1 \boldsymbol{r}_i) \\ &= \boldsymbol{s}_1^2 + \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i^2 + \frac{2}{N}\boldsymbol{s}_1 \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i \end{aligned} \tag{2 - 33}$$

由质心定义可知 $\sum_i m_i \boldsymbol{s}_i = 0$，因为 m_i 是常数，所以

$$\sum_{i=1}^{N} (\boldsymbol{s}_1 + \boldsymbol{r}_i) = 0$$

得到

$$\boldsymbol{s}_1 = -\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i \tag{2 - 34}$$

代入式 2 - 33)

$$S^2 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_1^2 - \frac{1}{N^2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i \boldsymbol{r}_j \tag{2 - 35}$$

因为

$$\boldsymbol{r}_{ij} = \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i$$

所以

$$\boldsymbol{r}_i \boldsymbol{r}_j = \frac{1}{2}(\boldsymbol{r}_j^2 + \boldsymbol{r}_i^2 - \boldsymbol{r}_{ij}^2) \tag{2 - 36}$$

代入式 2 - 35)

$$S^2 = \frac{1}{2N^2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{r}_{ij}^2 = \frac{1}{N^2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{i-1} \boldsymbol{r}_{ij}^2 \tag{2 - 37}$$

至此把质心到质点的向量平方的求和转化为第 i 个质点到第 j 个质点间的向量平方求和问题。高分子的构象是变化的，对各种构象求平均值，即得到两次平均意义上的均方回转半径:

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{N^2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{i-1} \langle \boldsymbol{r}_{ij}^2 \rangle \tag{2 - 38}$$

$\langle \boldsymbol{r}_{ij}^2 \rangle$ $|i - j|$ 的一段链的均方距离，它可表示为式 2 - 30) 2 - 38)

$$\langle S^2 \rangle \propto \frac{b^2}{N^2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{i-1} (i-j) \tag{2 - 39}$$

但是，$\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{i-1} (i - j) = \frac{1}{6}(N^3 - N) \approx \frac{1}{6}N^3$，代入式 2 - 39)

$$\langle S^2 \rangle \propto \frac{Nb^2}{6} \tag{2 - 40}$$

可见，对于模型链，均方回转半径也是同聚合度的一次方成正比。不同模型的 $\langle S^2\rangle$

理想链 $$\langle S^2\rangle_{\mathrm{i}} = \frac{1}{6}Nb^2 \tag{2 - 40′}$$

自由旋转链 $$\langle S^2\rangle_{\mathrm{fr}} = \frac{1}{6}Nb^2\,\frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta} \tag{2 - 40″}$$

受阻旋转链 $$\langle S^2\rangle_{\mathrm{h}} = \frac{1}{6}Nb^2\,\frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta}\cdot\frac{1+\langle\cos\ \rangle}{1-\langle\cos\ \rangle} \tag{2 - 40 }$$

因此，对线型高分子来说，无论是哪一种模型，均方回转半径都是均方末端距的六分之一。

2.3.4 构象能

构象能是指高分子处于一定的构象状态所具有的势能。如果分子在构象发生变化时，其键长、键角变化很小，可以忽略，则构象能只是键旋转角的函数，称之为内旋转势函数。对于自由旋转链，键的旋转是完全自由的，分子的所有构象能都相同，内旋转势函数为常数。显然，这时式 的平均值为零。实际上分子发生内旋转时，旋转键两侧的成键基团原子间的相对位置要发生变化，基团之间的相互作用将造成旋转要克服一定的势垒。这样，σ键的旋转角或相邻键的取向在 0～2π 区间就不是等概率的，而是有一定的分布。由 N 个主链单键组成的一个分子链，每个键可有不同的旋转状态，它们构成了一个参数组 $(\ _1,\ _2,\cdots,\ _N)$ 简作 $\{\ _n\}\ (n=1,\cdots,N)$ 0～2π 之间的每一组的取值都确定了一种构象。统计物理指出，出现 $\{\ _n\}$ $\Phi(\{\ _n\})$

$$\Phi(\{\ _n\}) = \frac{\exp[-E(\{\ _n\})/kT]}{\int_0^{2\pi}\cdots\int_0^{2\pi}\exp[-E(\{\ _n\})/kT]\,\mathrm{d}\ _1\cdots\mathrm{d}\ _N} \tag{2 - 41}$$

$E(\{\ _n\})$ N 是一个很大的数，因而确定 $E(\{\ _n\})$ 的，必须进行一些简化。一种重要的方法是引入“独立内旋转”的假定。在这种假定下，一个键的内旋转同其他键的状态无关，$E(\{\ _n\})$ 样，键的状态分布函数表示为

$$\Phi(\ ) = \frac{\exp[-E(\ )/kT]}{\int_0^{2\pi}\exp[-E(\ )/kT]\,\mathrm{d}\ }$$

这就是式 (2 - 29) (2 - 41)

$$\Phi(\{\ _n\}) = [\Phi(\ )]^N \tag{2 - 41′}$$

因为独立内旋转链的键旋转状态只是单个旋转角的函数，同小分子的内旋转的情况类似，因此可由小分子的势能变化规律来讨论高分子单个键的内旋转。下面介绍两类小分子内旋转的势能变化规律和势函数。

首先考虑结构简单的乙烷分子，它的两个碳上各有三个氢原子。这两组氢原子之间是非键合的，相互间距离小于该原子的范德华半径之和 (0.24 nm) 种斥力使氢原子之间保持尽可能远的距离。显然，乙烷分子处于交叉式 量最低，处于重叠式

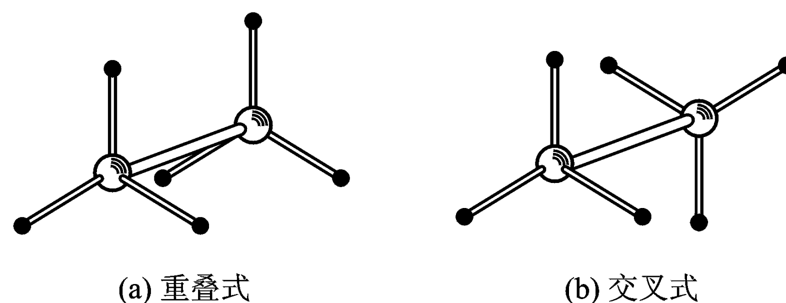


图 2 - 11　乙烷分子的构象

以反式构象的碳碳键旋转角为 0，当该角做 2π 范围的变化时，在 $= 0$，$2\pi/3$，$4\pi/3$ 处 E)出现极小值，而在 $\pi/3$，π 和 $5\pi/3$ 处 E)

具有 C_3 旋转对称轴的 $A_3C—CBDE$ 型分子 E)
与乙烷相同，图 2 - 12 给出了这类分子的构象能变化。极大值和极小值之差为内旋转势垒 E_0，其大小同相互作用基团的种类有关，反映了构象发生变化的难易程度。

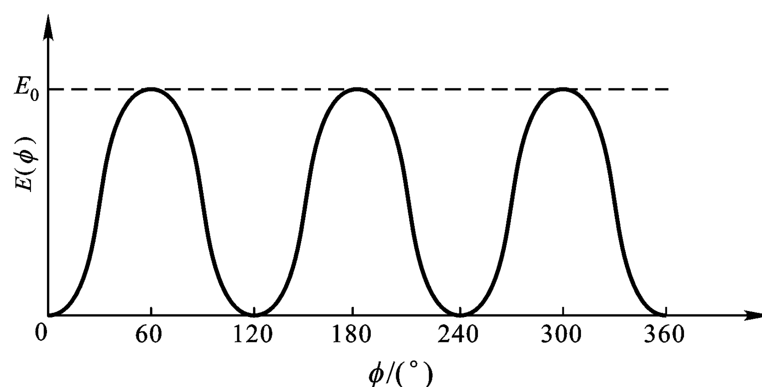


图 2 - 12　乙烷类分子的构象能

似乙烷分子的内旋转势函数为

$$E\quad) = \frac{E_0}{2}(1 - \cos 3\quad) \tag{2 - 42}$$

当乙烷分子两个碳上的氢原子分别被一个较大的基团或其他原子取代时，内旋转势能在交叉构象附近仍出现极小值，在重叠构象附近仍出现极大值。但是，因为分子没有 C_3 对称轴，则在 2π 范围内旋转所经历的各个极小值或极大值并不一定相等。图 2 - 13 所示为 1，2 - 二氯乙烷的交叉式旋转异构体，根据两个氯原子的距离，可分为反式、左旁式和右旁式三种构象。左右旁式状态虽然出现 E)
式的能量极值也是一个最大，另两个次大。$AB_2C—CD_2E$ 型分子
E 的排斥能较大)
能变化，其内旋转势函数可由下式描述：

$$E\quad) = a + b\cos\quad + c\cos 2\quad + d\cos 3 \tag{2 - 43}$$

其中

$$a = \frac{1 + 2\cos\alpha + 2\cos^2\alpha}{4(1 + \cos\alpha)^2}E_0 - \frac{3\cos^2\alpha - 1}{2\sin^4\alpha}\Delta E$$

$$b = \frac{3 + 8\cos\alpha + 4\cos^2\alpha}{8(1 + \cos\alpha)^2}E_0 + \frac{\cos\alpha}{2\sin^4\alpha}\Delta E$$

$$c = \frac{1 + 2\cos\alpha}{4(1 + \cos\alpha)^2}E_0 + \frac{3\cos^2\alpha - 1}{2\sin^4\alpha}\Delta E$$

$$d = \frac{-1}{8\ (1+\cos\ \alpha)^2} E_0 - \frac{\cos\ \alpha}{2\ \sin^4\ \alpha} \Delta E \qquad (2-44)$$

式中 $\alpha = (2\pi\ 3)\quad \delta$。$E_0$ **为能量最高的交叠式构象同能量最低的反式构象的势能差，**ΔE **为旁式构象附近的势能极小值与反式构象的势能差，**δ **为旁式构象附近的势能极小时旋转角偏离** $2\pi\ 3$ **的角度。**E_0，ΔE，δ **三个参数大小同相互作用基团的种类有关，可由实验测定。**

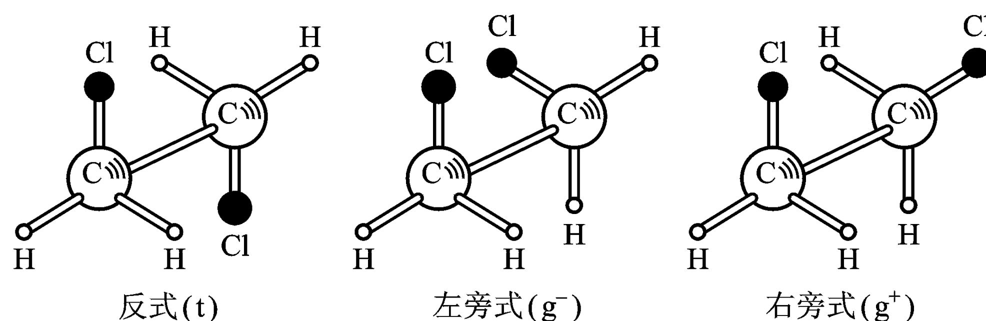


图 2 - 13　1，2 - **二氯乙烷的内旋转异构体(交叉式)**

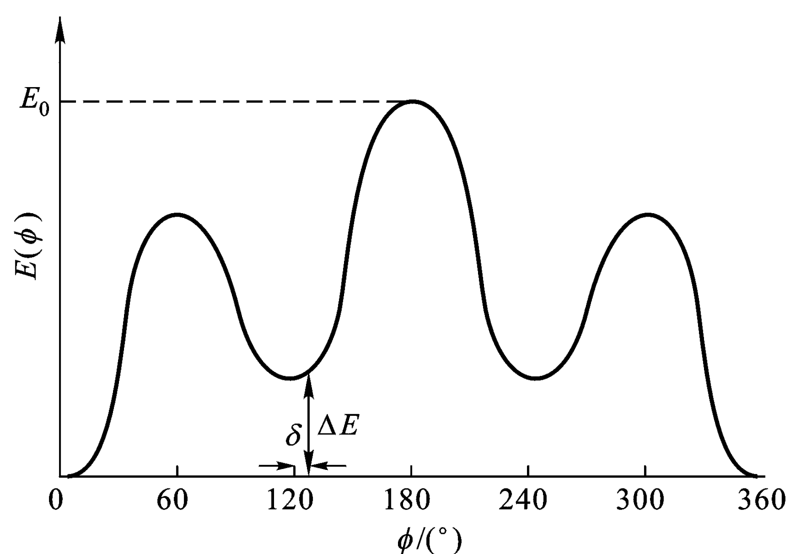


图 2 - 14　$AB_2C—CD_2E$ **型分子的构象能示意图**

表 2 - 2 **列出了某些有机分子的内旋转势垒(最大值与最小值之差)**

表 2 - 2　若干有机分子的内旋转势垒 E_0

化　合　物	E_0/ kJ·mol^{-1}	化　合　物	E_0/ kJ·mol^{-1}
$H_3C—C\quad CH$	2.1		~38
$H_3C—CH\quad CH_2$	8.2	$O_2N\quad COOH$	
$H_3C—CH_3$	11.7		~63
$H_3C—CH_2CH_3$	14.2	$HOOC\quad NO_2$	
$H_3C—CH\quad _3)_2$	16.3	$H_3C—OH$	4.48
$H_3C—C\quad _3)_3$	18.4	$H_3C—SH$	4.44
$H_3C—CH_2F$	~18	$H_3C—NH_2$	7.95
$H_3C—CH_2Cl$	16.3	$H_3C—SiH_3$	7.12
$H_3C—CH_2Br$	11.7	$ClH_2C—CH_2Cl$	28.1　$E = 4.6)$
$Cl_3C—CCl_3$	50.2	$H_3CH_2C—CH_2CH_3$	16.3
$Cl_3C—CF_3$	55.3		
$HOOC—CH\quad _3$	~63		

第四节　末 端 分 布

2.4.1　等效自由连接链

线型高分子模型链的均方末端距的几何法计算表明，键角的限制和键旋转的受阻导致均方末端距的增加和分子尺寸的扩张。但是无论哪种模型，末端距同聚合度的比例关系都一样，所不同的只是比例系数，分子链仍是无规线团状。键角的限制来自于共价键的方向性，旋转角的限制来自于分子链上邻近原子间的电子云的相互作用，此现象被称为近程相互作用，这种作用随着主链上化学键数的增多而逐渐减弱。考虑第 i 个键通过键角与旋转状态对第 $i+1$ 个键的取向有很大影响，但再通过第 $i+1$ 个键对第 $i+2$ 个键的取向的影响就要减小，以此类推至第 $i+g$ 个键，当 g 足够大时，第 $i+g+1$ 个键的取向对第 i 个键来说已经是任意的了。把 g 个键组成的一段链作为一个独立的取向单元，称之为“统计链段”或在不致引起误会的情况下简称为链段，那么这样定义的链段的取向就是无规的，链段与链段之间可看成是自由连接的。把高分子看成是由一系列统计链段连结起来的一条链，这种模型链称为等效自由连接链，所划分的链段也称为等效链段。

显然，等效自由连接链同真正的自由连接链的均方末端距有相同的形式:

$$\langle R^2\rangle = N_e b_e^2 \tag{2-45}$$

不过，N_e 是统计链段数，是主链键数的 g^{-1} 倍，b_e 是统计链段的平均长度。N_e 和 b_e 是怎样确定的呢？根据等效自由连接链的概念，链的最大长度应等同于真实链的最大伸展长度，末端距等于真实链的末端距，即

$$N_e b_e = R_{max} = R_{伸展}$$

$$N_e b_e^2 = R^2\rangle$$

解得

$$N_e = \frac{R_{max}^2}{\langle R^2\rangle} \quad 和 \quad b_e = \frac{\langle R^2\rangle}{R_{max}} \tag{2-46}$$

例如，聚乙烯链，测得 $\langle R^2\rangle$　$6.62Nb^2$，最大长度平方由式 2-17)　　$2N^2b^2/3$，所以

$$N_e = \frac{N^2 b^2 \cdot 2/3}{6.62\ Nb^2} \approx 0.1\ N$$

$$b_e = \frac{6.62\ Nb^2}{\frac{2}{3}\cdot Nb} \approx 8.1\ b$$

即等效链段数相当于键数的 1/10，或者说，每个链段含有 10 个键，链段长度是键长的 8.1 倍。从这里可以看出键角和键旋转受阻这种近程作用对构象的影响是很大的。

有了等效自由链的模型，只要确定了 N_e 和 b_e，分子链的构象行为均可按自由连接链来处理，这给我们分析和处理问题带来了很大方便。

2.4.2　末端分布函数

均方末端距是线型高分子的两端距离平方的平均值。其实高分子链的末端未必总是停留在

平均值附近，可以想象，通过构象变化它取从零到 Nb 的各种数值都是可能的。现在的问题是：在末端距 $\boldsymbol{R}$ 的定义域内，出现某一特定数值　　$\boldsymbol{R}_0$)
所要解决的问题。这里要推导一个函数——末端分布函数，其物理意义是一个分子链的末端距为 $\boldsymbol{R}$　$\boldsymbol{R}$ 可取不同值)　　　　　　　　　　　N 个分子链的体系中那些末端距为 $\boldsymbol{R}$ 的分子链占所有分子链的分数。对于自由连接链，它是三维空间的无规飞行问题。

用向量 $\boldsymbol{r}_n$ 来描述分子链的第 n 个链段在三维空间的取向，那么一个向量组　$\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N$)　　　N 个链段在空间的取向从而描述了含 N 个链段的高分子链的构象。其中每组特定的值就确定了一个特定的构象。把状态　$\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N$)　　　　　　　　Ψ　$\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N$) 来表示。为确定 Ψ　$\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N$)　　　　　　　　ψ　$\boldsymbol{r}$)
段长为 b，那么 $|\boldsymbol{r}|$ 的大小一定等于 b，$|r| \neq b$ 的可能性为零，这就要求 ψ　$\boldsymbol{r}$)
数 δ 函数)　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　b 的球面上，因为取向是无规的，所以取任一方向的概率都相等，为球面积 $4\pi b^2$ 的倒数，于是，

$$\psi \quad \boldsymbol{r}) = \frac{1}{4\pi b^2}\delta \quad \boldsymbol{r}|- b) \tag{2-47}$$

自由连接链的链段取向是彼此独立的，所以 Ψ　$\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N$)　　N 个链段分布概率的连乘积：

$$\Psi \quad \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N) = \prod_{n=1}^{N} \psi \quad \boldsymbol{r}_n) \tag{2-48}$$

高分子链的每一个特定构象都有一个末端距。但是，满足末端距为某一数值的构象却不一定只有一种，可能有许多种。显然，在向量组　$\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N$)　　　　　　　　　$\sum_{n=1}^{N} \boldsymbol{r}_n$
相同的构象状态都有同样的末端距 $\boldsymbol{R}$。因此，分子链的末端分布 Φ 即末端距为 $\boldsymbol{R}$ 的概率为满足 $\sum_{n=1}^{N} \boldsymbol{r}_n = \boldsymbol{R}$ 的那些构象各自出现的概率的“加和”。变量 $\boldsymbol{r}_n$ 是连续变化的，这里所谓“加和”实际上是积分：

$$\Phi \quad \boldsymbol{R}, N) = \underbrace{\int \cdots \int}_{N个} \delta \quad \boldsymbol{R} - \sum_{n=1}^{N} \boldsymbol{r}_n) \Psi \quad \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N) \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_3 \cdots \mathrm{d}\boldsymbol{r}_N \tag{2-49}$$

这里用脉冲函数 δ　$\boldsymbol{R} - \sum_{n=1}^{N} \boldsymbol{r}_n$)　　　　　　　$\boldsymbol{R} = \sum_{(n)} \boldsymbol{r}_n$ 条件的构象的概率加和。
δ 函数可写成其傅氏变换的等价形式

$$\delta \quad \boldsymbol{q}) = \frac{1}{2\pi}^{3} \int \exp \quad i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{q}) \mathrm{d}\boldsymbol{k}$$

结合式 2-47)　　2-48)　　2-49)　　　　　　　　B2)

$$\Phi \quad \boldsymbol{R}, N) = \frac{3}{2\pi Nb^2}^{3/2} \exp \quad \frac{3R^2}{2Nb^2} \tag{2-50}$$

$\boldsymbol{R}$ 为一向量，将其用笛卡儿坐标表示　2-15)

$$\boldsymbol{R}^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

所以有

$$\Phi \quad x, y, z, N) = \frac{3}{2\pi Nb^2}^{3/2} \exp \quad -\frac{3}{2Nb^2}(x^2 + y^2 + z^2) \tag{2-51}$$

分布函数(2 - 50)　2 - 51)
意义是分子链的始端在坐标原点、终端出现在　$x, y, z)$
　率密度。末端分布函数是链的结构参数 N 和 b 的函数。在理想链中，N 和 b 分别为主链的键数和键长，在等效自由连接链中，则分别代表统计链段数和统计链段长度。

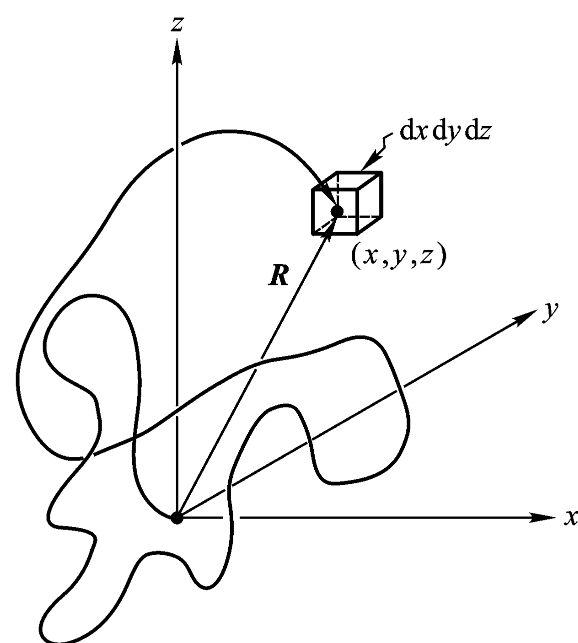


图 2 - 15　末端向量 **R** 在直角坐标系中的坐标

如果只关心末端距离而不考虑其方向，我们用球坐标　$R, \theta,\ )$

$$P\quad R) = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \frac{3}{2\pi Nb^2}^{3/2} \exp -\frac{3R^2}{2Nb^2}\ R^2 \sin\ \theta d\theta d$$

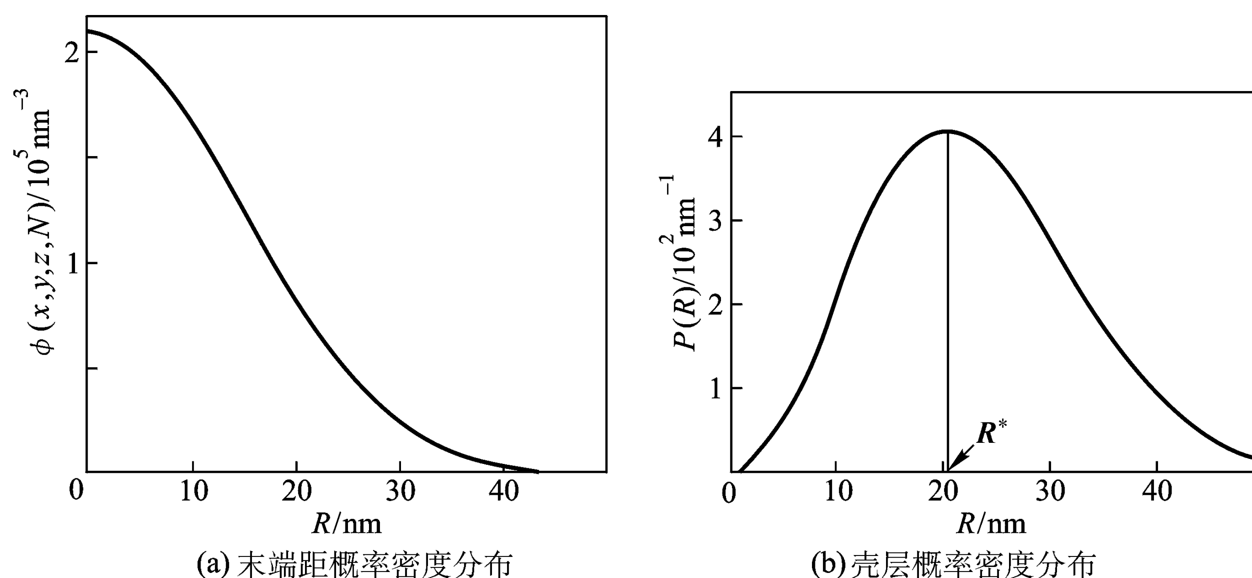
$$= \frac{3}{2\pi Nb^2}^{3/2} \exp -\frac{3R^2}{2Nb^2}\ 4\pi R^2 \qquad (2 - 52)$$

其意义是分子链始端在原点、终端在半径为 R 的球面上出现的概率，即壳层概率密度。图 2 - 16 给出了末端距的概率密度　$x, y, z, N)$　$P\quad R)$
曲线。点密度在原点出现极大值，而壳层概率密度在 R 处出现极大值。令

$$\frac{dP\quad R)}{dR} = 0$$

解得最可几末端距 $\boldsymbol{R}^*$ 为

$$\boldsymbol{R}^* = \frac{2}{3} Nb^2 ^{1/2} \qquad (2 - 53)$$



(a) 末端距概率密度分布　(b) 壳层概率密度分布

图 2 - 16　概率密度分布

($N = 10^4$, $b = 0.25$ nm)

2.4.3　平均值

有了末端分布函数，可求关于末端距的各种统计平均值。

1. 平均末端距 $\langle \boldsymbol{R}\rangle$

$$\langle \boldsymbol{R}\rangle = \int_0^{\infty} R\cdot P\quad R)\,\mathrm{d}\,R$$

$$= \frac{3}{2\pi Nb^2}^{3/2}\int_0^{\infty} 4\pi R^3\,\mathrm{e}^{-\frac{3R^2}{2Nb^2}}\mathrm{d}\,R = \frac{8Nb^2}{3\pi}^{1/2} \tag{2 - 54}$$

2. 均方末端距 $\langle \boldsymbol{R}^2\rangle$

$$\langle R^2\rangle = \int_0^{\infty} R^2 P\quad R)\,\mathrm{d}\,R = Nb^2 \tag{2 - 55}$$

同几何法所得结果一致。比较可知 $\boldsymbol{R}\rangle < \boldsymbol{R}^* < \langle \boldsymbol{R}^2\rangle^{1/2}$。

3. 在 x **方向的二次矩**

$$\langle x^2\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\iint x^2\,\Phi\quad x,\,y,\,z,\,N)\;\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

$$= \frac{3}{2\pi Nb^2}^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty} x^2\exp\quad -\frac{3x^2}{2Nb^2}\quad \mathrm{d}\,x$$

$$= \frac{1}{3}Nb^2 = \frac{\langle \boldsymbol{R}^2\rangle}{3} \tag{2 - 56}$$

同理可求得 $y^2\rangle = \langle z^2\rangle = \langle x^2\rangle$　　　$R^2\rangle$

必然结果。

2.4.4　链伸展对末端分布的影响

在上述末端分布函数的推导中做了 N 很大的假定，并认为链段向量的取向分布是等概率的。这种条件实际并非总能满足。理论分析表明，高斯分布对于蜷曲程度较大即 $R/\;Nb$ 非常小的链末端分布是合适的，但 R 和 Nb 可比较时，即键趋于伸展时，高斯函数有很大的近似性，为此发展了更为精确的非高斯理论。下面介绍非高斯统计处理　　　B3)

考虑含有 N 个链段、链段长度为 b 的高分子链，选择一个参考方向，譬如末端向量的方向，则链段方向与参考方向可有一夹角即取向角。现在的问题是：取向角为 θ 时的概率是多少？它同末端距 R 的大小是否有关？严格的统计理论分析证明，链段的取向角在 $\theta+\mathrm{d}\theta$ 的范围内出现的概率为

$$\mathrm{d}\,n\quad \theta+\mathrm{d}\theta) = \frac{1}{2}\frac{N\beta}{\sinh\,\beta}\mathrm{e}^{\beta\cos\,\theta}\cdot\sin\,\theta\mathrm{d}\theta \tag{2 - 57}$$

而参数 β 由下式定义：

$$\coth\,\beta - \frac{1}{\beta} = \frac{R}{Nb} \tag{2 - 58}$$

称为 Langevin 函数。这里的取向角的分布可理解为 N 个链段向量中取向角为 θ 的链段向量所占的分数。从取向角分布可以看出链段的取向情况同链的伸展情况即 $R/\;Nb$ 有关。根据方程 2 - 57)　2 - 58)　　　　$R/\;Nb$ 数值作图表示链段角分布情况，可直观地反映链伸展对角分布的影响　2 - 17)　　$R/\;Nb=0$ 时，分布是一个圆，即取向角在 $0\sim2\pi$ 的所有方向的概率相等。随着 $R/\;Nb$ 的增加，分布越来越不对称。通过角分布函数得到非高斯模型链的末端分布函数为

$$\ln\;\Phi'\quad \boldsymbol{R},\,N) = \text{常数} - N\quad \frac{\boldsymbol{R}}{Nb}\beta + \ln\frac{\beta}{\sinh\,\beta} \tag{2 - 59}$$

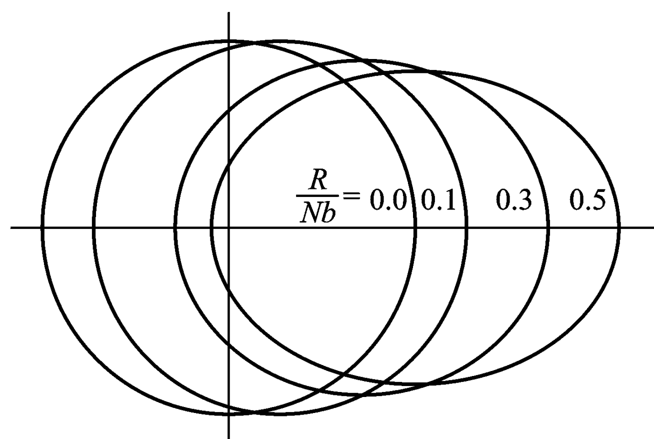


图 2 - 17　无规链中链段的取向角分布

上式的级数展开形式为

$$\ln\Phi'\ \boldsymbol{R},N) = \text{常数} - N\ \frac{3}{2}\ \frac{R}{Nb}^{2} + \frac{9}{20}\ \frac{R}{Nb}^{4} + \frac{99}{350}\ \frac{R}{Nb}^{6} + \cdots \qquad (2-60)$$

相应的高斯模型末端分布函数 2 - 50)

$$\ln\Phi\ \ \boldsymbol{R},N) = \text{常数} - N\cdot\frac{3}{2}\ \frac{R}{Nb}^{2}$$

可见它是式 2 - 60)　　　　　　　　　　　　　　　2 - 60)
项小得多以至于可以忽略不计的特殊情况。当 R 比较大，后面高次项不能忽略时，用式 2 - 59)　 2 - 60)

第五节　高分子链柔性

2.5.1　静态柔性与动态柔性

链柔性来源于链构象变化，它可以分为静态柔性和动态柔性两个方面。

静态柔性　又称平衡态柔性，指的是高分子链处于较稳定状态时的蜷曲程度。在一个高分子长链中，每一个 σ 键都可能取反式、左旁式或右旁式三种较稳定的状态。静态柔性决定于热力学平衡条件下三种状态的相对含量和序列。这三种旋转状态分配得越均匀、序列分布越混乱，即链中反式、旁式构象越接近于无规排列，则链越是趋于蜷曲。前面的分析已经知道反式与旁式的势能不等，有一个差值 ΔE，如果分子链有相邻的不对称碳原子，则左旁式和右旁式的势能还可能出现一定的差别。键的旋转异构态或旋转角数值是按能量进行分配的，频率正比于 exp　− E(　)/ kT]　　　　　　　　　　　　　ΔE 越小，则分配越均匀，链的平衡态柔性也就越好。ΔE = 0 时，链柔性最好。反之，ΔE 越大，则位能较低的反式构象越占优势，链局部就呈现锯齿型排列的趋势，链柔性变差。作为极端的情况，ΔE 增加到足够大，使所有键都只能按反式构象的要求取向，则分子链只有一种锯齿型构象，是刚性的棒状分子，已无任何柔性可言了。

动态柔性　又称动力学柔性，指的是分子链从一种平衡态构象转变成另一种平衡态构象的容易程度。构象转变越容易，转变速率越快，则分子链的动态柔性越好。反式构象与旁式构象

的相互转变要克服一定的势垒——重叠式构象的相对构象能 E_0，E_0 越小，这个转变越容易，所需时间

分子的柔性是动态柔性和静态柔性的综合效应。对于具体的聚合物链，两者有时一致，有时不一致。例如带有庞大侧基的高分子链，因 ΔE 较小可具有一定的静态柔性，分子呈蜷曲的无规线团状。但是，因侧基的强烈的相互作用使其内旋转势垒 E_0 很高，很难发生构象转变，它的各种可能构象无法实现，表现为很差的动态柔性。

2.5.2 影响链柔性的结构因素

高分子链的柔性是因为它可以有数目巨大的构象。高分子的分子结构决定了实现其可能构象的难易，因而直接影响高分子链柔性。

1. 主链结构

在碳链高分子中，以碳氢化合物的极性最小，分子间相互作用小，有较小的内旋转势垒，因而多具较大的柔性。如聚乙烯是典型的柔性高分子。

主链含有碳碳双键的分子链，双键对链柔性的影响有两种情况。当双键彼此之间在主链上形成共轭π键结构时，因其不能内旋转，从而使分子链的柔性降低。如聚乙炔、聚对苯等，就是典型的刚性棒状高分子。另一种情况是主链含有孤立的双键，双键本身固然不能旋转，但使与双键相邻的单键内旋转更为容易。例如丙烷的单键内旋转势垒为 14.2 kJ/ mol，丙烯单键的内旋转势垒下降到 8.2 kJ/ mol

增加。橡胶材料要有很大的变形性，这就要求其高分子链有较好的柔顺性，大多选用双烯单体聚合来合成橡胶正是为了在主链上引入孤立双键，从而可以增加链的柔顺性。

在杂链高分子中，C—O，C—N，C—Si 等单键的内旋转势垒都较 C—C 键来得小

2)

特别是聚二甲基硅氧烷，主链的 Si—O 键键长和键角分别为 0.164 nm 和 140°，160°，都较碳碳键大，且氧原子周围不带侧基，侧甲基的距离很大，内旋转位阻很小，势垒相当低，大约在 1 kJ/ mol左右，链柔性极好，是一种在低温下仍能使用的特种橡胶。

环状结构本身不能发生内旋转，因此在高分子主链上引入环状结构总是使分子链的刚性增加。主链上具有芳环结构的高分子一般有耐高温的优点，可做成耐温等级较高的工程塑料。例如聚醚砜、聚醚醚酮的耐温等级可达二三百摄氏度以上，进一步增加其刚性，其热性能更加优越。但是，如果主链上芳环太多将损害高分子的链柔性，给加工造成困难。因此主链上最好同时引入一定比例的柔性结构。芳环间以醚键连接恰好收到刚柔相济的效果。

2. 侧基

侧基对链柔性的影响很大。例如聚乙烯和其他 α 取代单烯聚合物主链结构完全相同，但性能千差万别，根源显然在于侧基的不同。侧基对链柔性的影响可从如下几方面考虑。

(1)

的内旋转势垒增加，又使平衡态构象之间

例如，聚丙烯、聚氯乙烯、聚丙烯腈，侧基分别为—CH_3、—Cl 和—CN，极性依次增大，链柔性依次下降。

小，链柔性则增大。如果侧基本身具有一定柔性，那么，高分子链柔性将随着侧基的柔性的增加而增加。因此，侧基的空间效应和柔性效应需综合考虑。

沿主链的排布的距离越大，它们彼此的相互作用越小，链的柔性越好。侧基在主链上的对称性决定势函数的形式和势垒的大小。侧基对称取代的分子链，较单取代的高分子链柔性好。例如，聚异丁烯有两个对称取代的甲基，使其比聚丙烯的柔性好，是丁基橡胶的主要成分；而聚偏二氯乙烯比聚氯乙烯的链柔性好。聚甲基丙烯酸甲酯的主链碳上也有两个取代基，但一个是甲基，另一个是甲酯基，为非对称双取代，结果链柔性比对应的单取代聚合物聚丙烯和聚丙烯酸甲酯都来得差。

3. 其他因素

若高分子的分子内和分子间有强烈的相互作用，则使分子运动受阻，链刚性增加。

若分子链的规整性提高则使之容易产生规则堆砌而形成结晶，而高分子结晶将把其构象予以固定，从而使柔性降低。

上述讨论是对影响分子链柔性因素的一般分析。实质上高分子链的柔性是多方面因素协同作用的结果，要做综合分析才能得出正确结论。另外，这些因素都是关于内旋转的阻碍问题，凡是有利于链的内旋转的因素，都使链柔性提高，反之亦然。这些主要取决于链的近程结构的因素属于链内的近程相互作用。在讨论末端距等尺寸参数时，我们也只考虑了这种近程作用。

与近程作用相对应的还有一种远程作用。它指的是柔性分子链上沿链相距较远的原子或基团相互靠近到小于范德华半径时的推斥作用。这种作用亦称为排斥体积效应。远程作用的最直接结果是两个结构单元不能同时占有同一空间位置，从而导致高分子链可实现的构象数减少，分子尺寸在三维方向上扩张，$R^2\rangle$

象不能用“无规”飞行模型处理，而是用“自回避飞行”模型来代替，这样运算起来就更加复杂。结果表明，这时 $R^2\rangle \propto N^{2v}$，$v > 0.5$，即末端距随聚合度的增加幅度比无规飞行模型预期的结果要大。

高分子链的构象大多是在溶液中进行研究的。这样，高分子与溶剂的相互作用是不可避免的。溶解能力强的良溶剂倾向于使高分子结构单元分散，从而使分子尺寸扩张，而劣溶剂使链单元内聚，分子尺寸将发生收缩。因此，高分子在溶液中的尺寸同溶剂的种类和温度有关。调节溶剂或温度可使高分子链在溶液中达到这样一种状态，在此状态下，除近程作用外其他各种影响链尺寸的因素恰好互相抵消、综合效应为零。这时链尺寸体现的仅仅是近程作用所决定的构象行为，没有其他因素干扰。这种状态称为无扰状态，相应的分子尺寸称为无扰尺寸。其均方末端距和回转半径分别记为 $R^2\rangle_0$ 和 $S^2\rangle_0$。无扰尺寸的测定为研究高分子链的构象提供了实验基础。这一问题在第三章再进一步讨论。

2.5.3 链柔性的评价

高分子的柔性同分子结构有关，从构象分析可知，其根源在于键空间取向的受阻程度。受阻越大，柔性越差，表现为分子尺寸扩张，$R^2\rangle$

性，通常用下述参数。

1. 刚性因子 σ

刚性因子定义为无扰状态的均方末端距或回转半径同自由旋转状态的均方末端距或回转半径的比值的平方根:

$$\sigma = \left(\frac{\langle R^2\rangle_0}{\langle R^2\rangle_{fr}}\right)^{1/2} \quad 或\ \sigma = \left(\frac{\langle S^2\rangle_0}{\langle S^2\rangle_{fr}}\right)^{1/2} \tag{2-61}$$

因为在 N **和** b **一定时,** $R^2\rangle_0$ **越小则分子链的柔性越好, 反之,** $R^2\rangle_0$ **增大则表明链的刚性增加, 所以 σ 可作为链刚性大小的量度。**

将式(2 - 61)

$$\langle R^2\rangle_0 = \langle R^2\rangle_{fr} \cdot \sigma^2 \tag{2-61'}$$

$\langle R^2\rangle_0$ **为实验测定的结果即真实分子链的无扰尺寸。同受阻旋转模型相比, 式** 2 - 61′)　σ^2 **相当于式** 2 - 28)　$1 + \langle\cos\ \rangle)$　$1 - \langle\cos\ \rangle)$ **转的受阻情况。σ^2 越大则旋转越不容易, 链尺寸则因此而扩张。几种聚合物的 σ 列于表** 2 - 3 **中。**

表 2 - 3　几种聚合物的刚性因子 σ

聚　合　物	溶　　剂	温度/ ℃	σ
聚二甲基硅氧烷	丁酮, 甲苯	25	1.39
顺式聚异戊二烯	苯	20	1.67
反式聚异戊二烯	二氧六环	47.7	1.30
顺式聚丁二烯	二氧六环	20.2	1.68
无规聚丙烯	环己烷, 甲苯	30	1.76
聚乙烯	十氢萘	140	1.84
聚异丁烯	苯	24	1.80
聚乙烯醇	水	30	2.04
聚苯乙烯	环己烷	34.5	2.17
聚丙烯腈	二甲基甲酰胺	25	2.20
聚甲基丙烯酸甲酯	几种溶剂	25	2.08
聚甲基丙烯酸己酯	丁醇	30	2.25
聚甲基丙烯酸十二酯	戊醇	29.5	2.59
聚甲基丙烯酸十六酯	庚烷	21	3.54
三硝基纤维素	丙酮	25	4.7

2. 特征比 C

特征比定义为 $\langle R^2\rangle_0$ **同自由连接的均方末端距的比值:**

$$C = \frac{\langle R^2\rangle_0}{Nb^2} \tag{2-62}$$

C **值越小, 链柔性越好。当** $C = 1$ **时,** $R^2\rangle_0 = Nb^2$, **是高分子链柔性最好的理想情况。将式**(2 - 62)**写成下列形式:**

$$\langle R^2\rangle_0 = Nb^2 C \tag{2-62'}$$

类似前面的分析表明, 特征比 C **反映的是键角和旋转角变化受阻的情况, 是　和 θ 的函数。**

换句话说，C 是因为键角和旋转角变化不自由而对理想链模型所加的校正因子。有关分析表明，θ 变化 5～6°需要能量约 2 kJ/mol，改变 10°需能量约 7 kJ/mol，和旋转势垒的能量差不多。因此，真实链的键角发生变化从而改变键向量取向也是可能的，不过角度不能太大，更不能像理想链那样无限制地改变。C 作为衡量键取向受限的参数一并包含了键角和旋转角的限制。

C 的大小同分子链的化学结构有关。对于同一种高分子，在一定范围内 C 随主链长度或链段数 N 的增加而增大，最后趋于定值，称之为极限特征比，以 C_∞ 表示。图 2 - 18 所示为 C 随 N 的变化情况。

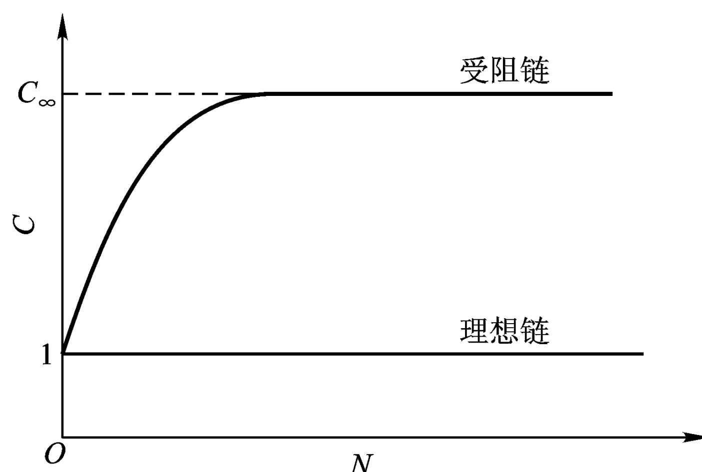


图 2 - 18　特征比随链段数变化的示意图

3. 统计链段长度 b_e

b_e 是等效于自由连接链的链段平均长度，反映了键取向受阻情况，受阻越严重，b_e 越大，链柔性越差。对于化学键只能有一种特定取向的刚性高分子，b_e 最大，等于整个分子的长度。另一个与 b_e 相当的参数是均方末端距 $\langle R^2\rangle_0$ 同分子量 M 的比值的平方根，以 A 表示，有的文献中称之为刚性比。因为分子量正比于统计链段数，所以

$$A = \left(\frac{\langle R^2\rangle_0}{M}\right)^{1/2} \propto \left(\frac{N_e b_e^2}{N_e}\right)^{1/2} \propto b_e \tag{2 - 63}$$

即 A 与 b_e 有同样的变化规律。

习题

1. 各举出两种碳链、杂链和元素高分子化合物实例，写出其化学结构简式。
2. 何为立构规整性？如何评价它？试写出有规聚丙烯的构型简式。
3. 试说明 2 - 氯丁二烯聚合物可能有哪些化学异构现象？试归纳成表格，给出必要的结构简式。
4. 天然橡胶与杜仲胶的基本化学组成相同，结构上有何差别？对其性能有何影响？
5. 试由均方末端距的定义出发推导自由旋转链在聚合度足够大时的关系式
6. 何谓均方回转半径？试根据均方末端距的计算结果推导自由连接链、自由旋转链和受阻旋转链的均方回转半径表达式
7. 线型高分子通常呈螺旋型或锯齿型构象时势能较低，这时链末端距正比于聚合度，但在无扰状态下大部分高分子的一维尺寸却正比于聚合度的 0.5 次方。试分析其原因。
8. 分子内旋转势函数是一个周期函数，它可展开成傅里叶级数：

$$E(\quad) = \frac{\alpha_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty}(\alpha_n \cos n\quad + b_n \sin n\quad)$$

如果选择反式构象的旋转角 =0，则 E) E) = E －) b_n = 0。再对无穷级数做近似处理，取求和的前四项代替整个求和，则

$$E\ \ ) = a + b\cos\ \ + c\cos 2\ \ + d\cos 3$$

(1) $A_3C—CBDE$ 型分子有 C_3 对称轴，令 E 0) = 0，E π 3) = E_0，求证内旋转势函数表达式 2 - 42)

(2) 对于 $AB_2C—CD_2E$ 型分子，在旋转角为 δ势能出现一极小值，令 E 0) = 0，E π) E_0，E 2π 3) + δ] = ΔE_0，求证内旋转势函数的系数表达式 2 - 44)

9. 已知丙烯、乙烷和氯乙烷的分子内旋转势垒分别为 8.16 kJ/ mol，11.7 kJ/ mol 和 16.3 kJ/ mol，请在一张图上画出它们做 0—360°旋转的势能变化曲线并列出相应的计算数据表。

10. 分子内旋转势函数可近似表示为式 E_0 = 28.1 kJ/ mol，ΔE = 4.6 kJ/ mol，δ为－5°，－3°，0°，+3°和 +5°时的 a，b，c，d 的数值，列成数据表； δ为－5°，以 20°为间隔计算其 E) = 0°→180°的数值，列成表并绘出该分子 从－180°到 +180°E)

11. 聚合度为 10^4 的聚乙烯在无扰状态下测得其均方末端距为 3.14×10^3 nm^2，C—C 键长为 0.154 nm，键角取 109.5°，试计算其等效统计链段数与链段长度。

12. 试根据式

13. 试由壳层概率密度分布函数式 Nb^2。

14. 试根据末端分布函数表达式(2 - 51) $x^2\rangle$

15. 写出下列各组聚合物的结构简式，推测每组聚合物的链柔性顺序，并说明其原因或依据。 1) 苯乙烯、聚丙烯、聚二甲基硅氧烷、聚对氯苯乙烯； 2) 酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯； 3) 4) 5) 1 - 丁烯、聚 1，2 - 丁二烯、聚 1，4 - 丁二烯； 6) 聚丙烯酸己酯。

16. 简述刚性因子 σ和特征比 C 作为链柔性评价参数的物理意义。

参考文献

1. 应琦琮 . 化学通报 . 1987
2. Flory P J . Principles of Polymer Chemistry . lihaca，New York： Cornell University Press，1953 . Chapter 6，10
3. Meares P . Polymer Structure and Bulk Properties . D Van Nostrand Co Ltd，1965 . Chapter 2
4. Elias H G . Macromolecules . New York： Plenum Press，1977 . Chapter 2，4
5. Jenkins A D . Polymer Science . Amsterdam： North - Holland，1972 . Chapter 2，4
6. Doi M，Edwards S F . The Theory of Polymer Dynamics . Oxford： Clarendon Press，1986 . Chapter 2
7. 吴大诚 . 高分子统计理论导引 . 成都： 四川教育出版社，1985 . 第三章
8. Treloar L R G . The Phvsics of Rubber Elasticity . 3rd ed . Oxford： Clarendon Press，1975
9. Basolo F . Coordination Chem Rev . 1993
10. 唐敖庆 . 中国化学会志 . 1951
11. 朱善农 . 高分子链结构 . 北京： 科学出版社，1996 . 第一章～第三章

第三章　高分子溶液

高分子溶液是高分子溶于溶剂中所形成的热力学上稳定的二元或多元体系。由于高分子的大分子量和线链型结构的特征，单个高分子线团的体积同小分子凝聚成的胶体粒子相当，使其某些行为与胶体类似。历史上，很长一个时期人们曾错误地认为高分子溶液是胶体分散体系。高分子溶液是热力学上的真溶液是经过反复研究不断认识最终得到的结论。高分子溶液性质的研究对于高分子科学的建立与发展起了十分重要的作用。

对高分子溶液的研究，可帮助我们获得高分子的化学结构、构象、分子尺寸、分子量和分子量分布等重要的结构信息。同时，可帮助我们认识高分子同环境的相互作用，从而为高分子结构与性能的关系的研究提供基础。

在高分子实际应用与加工中，高分子溶液也是要经常遇到的对象。例如：许多涂料、粘合剂等，其基体就是高分子溶液，并以溶液的形式直接应用。在溶液纺丝技术中，高分子纤维是通过高分子溶液制备的。各种玻璃钢、层压板等材料的制备中常用高分子溶液做浸渍液。高分子材料加工中有时把它同溶剂——增塑剂混合后再进行。这些高分子溶液的质量浓度一般很高，纺丝液在15%以上，涂料可达60%甚至更高，增塑体系的增塑剂含量一般很少，为高分子浓溶液。

在高分子合成中，许多聚合过程是在溶液中进行的，对于均相的本体连锁聚合体系在聚合完成之前是高分子溶于其单体的中形成的溶液体系。因此，关于高分子溶液性质的了解还将有助于高分子合成的反应机理与过程控制的研究。

高分子溶液的“稀”与“浓”，可根据溶液中高分子线团间的距离来界定，高分子之间有较大距离，彼此不发生影响的溶液为稀溶液；高分子之间彼此接触贯穿但溶质体积分数远小于1的为亚浓溶液或半稀溶液；高分子间不但彼此贯穿且所占体积分数较大的为浓溶液。高分子溶液的黏度比小分子溶液的黏度大的多，且随浓度增加而显著增大。质量浓度为1%～2%的高分子溶液的黏度就同纯溶剂的黏度有数量级的差别，5%的天然橡胶/苯溶液已成为冻胶状态，失去了自发流动性。而高分子增塑体系已是有一定机械强度的固体材料。目前对稀溶液体系从理论到实验研究较多，对浓溶液的研究主要偏于应用。

第一节　高分子的溶解

3.1.1　高分子溶解过程

高分子结构具有多样性，分子可以是线型的，也可以是支化的或交联的，其聚集态又有结晶与非晶之分，分子量通常很大且有多分散性。所有这些因素造成了高分子的溶解现象比小分子来得复杂的事实。

高分子的溶解过程通常要经过两个阶段：首先发生“溶胀”——溶剂向高分子中扩散，然

后再进行高分子向溶剂中扩散。由于高分子的分子尺寸比溶剂分子大得多，分子链之间彼此纠缠，有很强的相互作用，通过分子整链运动而向溶剂中扩散实际上是不可能的，在溶解初期只能发生溶剂分子向高分子溶质中的扩散运动。溶剂分子在化学位的驱动下向高分子聚集体中扩散，从表面渗透到内部，使高分子链之间的距离增加，体积随之胀大，这一过程就是溶胀过程。对于线型高分子，随着溶胀程度的不断增加，最终可导致分子链之间完全被大量的溶剂分子隔开，以致每个大分子可在溶剂中较顺利地游动，从浓度高的区域游向浓度低的区域，直至均匀地分布于溶液中，这一过程是高分子的分散过程。当然也可把后一过程理解为溶胀过程的继续，聚合物无限地溶胀下去直到形成均匀的溶液。对于交联高分子，网链之间被化学交联点所束缚，在溶剂中只能发生溶胀，到达一定程度后，体积不再增加，高分子的体积和溶剂体积在体系中为一定值，这种状态称为溶胀平衡状态。最大溶胀程度同高分子的交联程度、溶剂及聚合物的性质有关，同种材料，交联度越高则其溶胀度越小。

在选择合适溶剂的前提下，高分子溶解性的好坏要受到小分子渗透的难易及高分子运动难易的影响。非晶态的聚合物分子间的堆积比较松散，有利于溶剂分子的扩散，在合适的溶剂中通常均能溶解，随着分子量的降低和链柔性的增加，链运动相对要容易一些，溶解性也随之提高。晶态聚合物的分子链排列既规整又致密，分子间有很强的相互作用，不仅限制了分子链的运动，而且使溶剂分子难于向内渗透，其溶解性较差。非极性的晶态高分子在室温下通常不能溶解，需要升高温度，甚至升高到它的熔点附近，使晶态转变成非晶态，才能发生小分子的渗入而最终形成溶液。极性的晶态聚合物在适当的强极性溶剂中可以在室温下发生溶解，溶解过程中伴有放热效应。有人认为，极性高分子结晶本身并不是在常温下溶解的，而是由于其无定形部分同溶剂作用的热效应使结晶的环境温度升高，晶格首先被破坏，然后才开始溶解。就是说，本质上讲结晶聚合物的溶解是其转化为非晶后才开始进行的。

3.1.2 溶剂的选择

高分子的溶解性除了同高分子本身的结构有关外，还同溶剂的种类有关。一种聚合物一般只能在有限的几种溶剂中很好地溶解，在其他溶剂中则溶解性很差甚至完全不能溶解。高分子的品种不同，所需溶剂亦有差别，如何选择聚合物的溶剂尚无成熟的理论，在总结小分子的溶解现象中找到了一些经验性规则，这些规则也可用于高分子的溶剂选择。

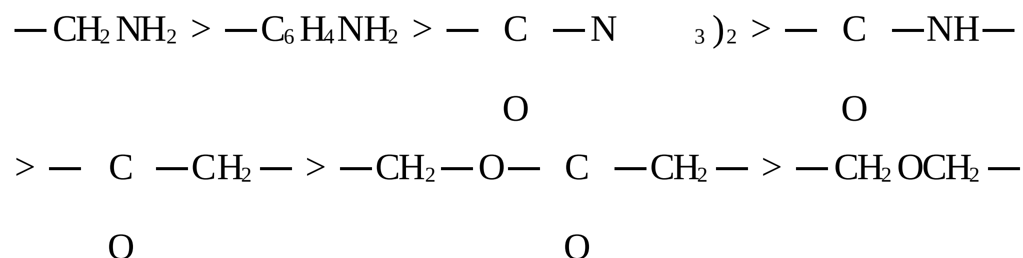
1. “极性相近”的原则

极性大的聚合物溶于极性大的溶剂中，极性小的聚合物溶于极性小的溶剂中，非极性聚合物溶于非极性溶剂中。例如，天然橡胶、丁苯橡胶等非极性聚合聚合物能溶于苯、汽油、甲苯和己烷等非极性溶剂中；聚苯乙烯可溶于苯或甲苯中，也可溶于弱极性丁酮中；聚乙烯醇极性很大，可溶于水和乙醇中；聚丙烯腈则在二甲基甲酰胺等强极性溶剂中溶解。

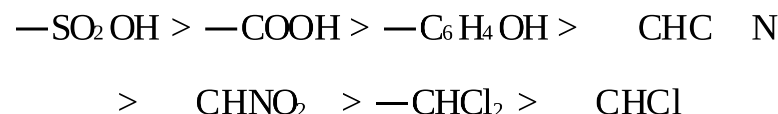
2. “溶剂化”的原则

聚合物的溶胀与溶解同溶剂化作用有关。溶剂化作用是指溶质与溶剂的基团间所产生的物理化学作用，这种作用使溶质分子彼此分离而溶于溶剂中。具体地说，极性高分子亲核基团能与溶剂分子上的亲电基团相互作用，而极性高分子的亲电基团则与溶剂分子的亲核基团相互作用，这种溶剂化作用促进聚合物的溶解。常见的亲核、亲电基团的强弱次序是:

亲核基团:



亲电基团:



具有相异电性的两个基团，极性强弱越接近，彼此间的结合力越大，溶解性也就越好。如硝酸纤维素含亲电基团硝基，故可溶于含亲核基团的丙酮、丁酮等溶剂中；如果溶质所带基团的亲核或亲电能力较弱，即在上述序列中比较靠后，溶解不需要很强的溶剂化，可溶解它的溶剂较多。如聚氯乙烯，　CHCl 基团只有弱的亲电性，可溶于环己烷、四氢呋喃中，也可溶于硝基苯中；如果聚合物含有很强的亲电或亲核基团时，则需要选择含相反基团系列中靠前的溶剂。例如聚酰胺 - 66 含有强亲核基团酰氨基，要以甲酸、甲酚、浓硫酸等做溶剂。含腈基的聚丙烯腈，则要选择二甲基甲酰胺做溶剂。

3. 内聚能密度或溶度参数相近的原则

溶质和溶剂的溶混过程需彼此克服对方的分子间作用力。可由内聚能或内聚能密度来评价分子间作用力大小。内聚能指的是克服分子间作用力把一摩尔凝聚体汽化所需要的能量:

$$\Delta E = \Delta H_V - RT \qquad (3-1)$$

式中 ΔH_V 为摩尔汽化热，RT 为转化成气体的膨胀功。内聚能密度常记为 CED (cohesive energy density)　　　　瑚表示摩尔体积，则有

$$CED = \frac{\Delta E}{瑚} = \frac{\Delta H_V - RT}{瑚} \qquad (3-2)$$

内聚能同分子量的大小有关，而内聚能密度主要反映的是基团之间的相互作用，因此更为常用。

内聚能密度是分子间聚集能力的反映。若溶质的内聚能密度同溶剂的内聚能密度相近，体系中两类分子的相互作用力彼此差不多，那么，破坏高分子和溶剂分子的各自的分子间相互作用，建立起高分子和溶剂分子之间的相互作用，这一过程所需的能量就低，聚合物就易于溶解。反之，两者差别很大时，破坏内聚能密度较高的组分的分子间相互作用所需的能量较大，溶解就不易进行。因此要选择同高分子内聚能密度相近的小分子做溶剂。在高分子溶液研究中，更常用的是溶度参数 δ，它定义为内聚能密度的平方根:

$$\delta = (CED)^{1/2} \qquad (3-3)$$

内聚能密度相近同溶度参数相近是等价的。一般来说，非极性高分子同溶剂的溶度参数值相差 3.5 $J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$ 时，聚合物就不能发生溶解了。

内聚能密度或溶度参数的数值表现的是各种类型的分子间相互作用的综合效果。非极性高分子或非极性溶剂的分子间相互作用主要是色散力，而极性高分子或极性溶剂的分子间作用还包括静电力、氢键等极性基团间的相互作用力。严格地定义溶度参数需把它分成极性部分的溶度参数 ω 和非极性部分的溶度参数 Ω，当分子中极性部分所占的分数为 p 时

$$\omega^2 = p\,\delta^2$$

$$\Omega^2 = (1 - p)\,\delta^2$$

高分子的溶剂选择不但要求总的浓度参数 δ 相近，而且要求极性部分和非极性部分也分别相近，这样才能很好地溶解。例如，聚苯乙烯是弱极性高分子 δ = 18.6)

苯、苯、氯仿以及苯胺等 δ = 18～22)　　δ = 20.5)

于丙酮的强极性。强极性聚合物聚丙烯腈可溶于极性部分的分数在 0.682～0.924 之间的二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、乙腈、二甲亚砜和碳酸乙烯酯等溶剂中，但在乙醇、甲醇和苯酚等溶剂中却不能溶解，尽管彼此的溶度参数相近，这是由于这些溶剂的极性分数较低的缘故。

除了单独使用某种溶剂外，还可选择两种或多种溶剂混合使用。有时在单一溶剂中不能溶解的聚合物可在混合溶剂中发生溶解。表 3 - 1 中列出了几种使用混合溶剂的溶液体系。混合溶剂的溶度参数可按下式估算:

$$\delta_{混合} = {}_A\delta_A + {}_B\delta_B \qquad (3-4)$$

式中 δ_A 和 δ_B 为两种纯溶剂的溶度参数，${}_A$ 和 ${}_B$ 为两种溶剂在混合溶剂中所占的体积分数。

表 3 - 1　几种可溶解聚合物的非溶剂混合物

聚合物	$\delta/J^{1/2}\cdot cm^{-3/2}$	非溶剂 1	$\delta_1/J^{1/2}\cdot cm^{-3/2}$	非溶剂 2	$\delta_2/J^{1/2}\cdot cm^{-3/2}$
无规聚苯乙烯	18.6	丙酮	20.5	环己烷	16.8
无规聚丙烯腈	26.2	硝基甲烷	25.8	水	47.7
聚氯乙烯	19.4	丙酮	20.5	二硫化碳	20.5
聚氯丁二烯	16.8	二乙醚	15.1	乙酸乙酯	18.6
丁苯橡胶	17.0	戊烷	14.4	乙酸乙酯	18.6
丁腈橡胶	19.2	甲苯	18.2	丙二酸二甲酯	21.1
硝化纤维	21.7	乙醇	26.0	二乙醚	15.1

溶剂的内聚能和溶度参数可通过气化热的测定而直接计算，聚合物不能气化，通常由黏度法或交联高分子的溶胀法由溶剂的溶度参数来估算。依照溶度参数相近的原则，聚合物同溶剂的溶度参数越接近，溶解性就越好，这时溶液的黏度也越大，如果聚合物是交联的，则溶胀度也随着聚合物同溶剂的溶度参数的接近而增加。根据这一原理，选择一系列溶度参数不同的溶剂同聚合物配成溶液，分别测定其特性黏度，从黏度同溶度参数的关系中找到对应于黏度极大值时的溶度参数，类似地可找到交联聚合物溶胀度最大时对应的溶度参数，把这个溶度参数作为该聚合物的溶度参数。

溶剂和高分子的溶度参数值还可以根据其化学结构利用下式估算:

$$\delta = \frac{\sum F}{瑢} = \frac{\rho\sum F}{M_0} \qquad (3-5)$$

式中 F 表示溶剂或高分子的重复单元所含基团摩尔引力常数(表 3 - 2)　瑢 为溶剂分子或高分子重复单元的摩尔体积，M_0 为相应的分子量，ρ 为密度。例如丁酮，其摩尔体积为 89.5 mL/mol，含有两个甲基、一个羰基和一个亚甲基，由表 3 - 2 数据计算其溶度参数为

$$\delta = (303.4 \times 2 + 538.1 + 268.0)\ \ 89.5 = 15.8\ (J^{1/2} \cdot cm^{-3/2})$$

实测值为 19.0。又如聚甲基丙烯酸甲酯，其重复单元含一个亚甲基、两个甲基、一个季碳基和一个—COO—，重复单元分子量为 100.1，聚合物密度为 1.19 g/ cm^3，则

$$\delta = (269.0 + 303.4 \times 2 + 65.5 + 668.2) \times \frac{1.19}{100.1} = 19.1\ (J^{1/2} \cdot cm^{-3/2})$$

表 3-2 摩尔引力常数 F [单位 $^{3})^{0.5} \cdot mol^{-1}$]

基 团	F	基 团	F	基 团	F	基 团	F
CH_3	303.4	O 醚、缩醛	235.3	NH_2	463.6	Cl 芳香族	329.4
CH_2	269.0	O 环氧	360.5	NH	368.3	F	84.5
CH	176.0	COO	668.2	N	125.0	共轭	47.7
C	65.5	C O	538.1	C N	725.5	顺	－14.5
CH_2	258.8	CH	597.4	NCO	733.9	反	－27.6
CH	248.6	CO O CO	1160.7	S	428.4	六元环	－47.9
C	172.9	OH	462.0	Cl_2	701.1	邻位取代	19.8
CH 芳香族	239.6	H 芳香族	350.0	Cl 第一	419.6	间位取代	13.5
CR 芳香族	200.7	H 聚酸	－103.3	Cl 第二	426.2	对位取代	82.5

3.1.3 溶解过程的热力学分析

在恒温恒压下，溶解过程的混合自由能变化为

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \tag{3-6}$$

这里 T 为温度，ΔH_M 和 ΔS_M 分别为混合焓和混合熵的变化。溶解过程能够自发进行的条件是 ΔG_M 小于零。一般来说，高分子同溶剂混合时，分子的排布趋于混乱，体系的微观状态数增加，熵变总是增加的，$\Delta S_M > 0$，因此式 G_M 减小，ΔG_M 的正负取决于 ΔH_M 的正负与大小。

极性高分子和极性溶剂体系中，高分子同溶剂可有很强的相互作用，溶解时放热，$\Delta H_M <$ 0，ΔG_M 为负值，高分子将发生溶解。

非极性高分子在溶解过程中一般要吸热，$\Delta H_M > 0$，当 $T\Delta S_M > \Delta H_M$ 时，$\Delta G_M < 0$，溶解可以进行，而当吸热效应占优势时，就不能发生溶解。从式
使 ΔH_M 降低，都将有利于溶解的进行。

非极性高分子与溶剂混合时 ΔH_M 的计算可沿用小分子液体混合时的半经验公式——Hilde - brand 溶度公式，假定混合前后体积变化可忽略，则

$$\Delta H_M = V\ _1\ \ _2\ (\delta_1 - \delta_2)^2 \tag{3-7}$$

式中 δ 为溶度参数， 为体积分数，脚标 1 和 2 分别表示溶剂和溶质，V 为溶液体积。

从式中可以看出，非极性体系的 ΔH_M 总是正的，其大小同各组分的溶度参数有关。δ_1 和 δ_2 越接近，ΔH_M 越小，越容易满足自发溶解条件。

第二节　高分子溶液的热力学理论

高分子溶液是分子分散体系，是处于热力学稳定状态的真溶液，因此其性质可由热力学函数来描述。但是，高分子溶液又同小分子溶液有很大差别。小分子的稀溶液在很多情况下可近似看作是理想溶液，即溶液中溶质分子和溶剂分子间的相互作用相等，溶解过程是各组分的简单混合，没有热量变化和体积变化，蒸气压服从 Roult 定律，以数学式表示为

$$\Delta S_M^i = - k \ [N_1 \ln X_1 + N_2 \ln X_2]$$

$$\Delta H_M^i = 0$$

$$\Delta V_M^i = 0$$

$$P_1 = P_1^0 X_1 \qquad (3-8)$$

这里 N 代表分子数，X 表示摩尔分数，下标 1 和 2 分别表示溶剂和溶质。而高分子即使是稀溶液体系仍同理想溶液有偏差。例如高分子溶液的 ΔPm $P_1^0 X_2$，表现出一个高分子在溶液中对蒸气压下降所起的作用远比一个小分子的作用大。其原因在于高分子的大分子量和长链型结构。如果把一个小分子作为一个单位，那么一个由 x 个小分子组成的高分子就有 x 个单位，同溶剂的相互作用显然要比一个单位的作用大得多，不过这 x 个单位是相连的，所以要比 x 个独立的小分子的作用小。这种高分子的特殊的结构效应给高分子溶液带来了新特点。

3.2.1　Flory - Huggins 理论

Flory - Huggins 理论是 Flory 和 Huggins 于 1942 年分别提出来的，又称为格子理论。利用似晶格模型来推导高分子溶液的热力学函数，基本假定是:

晶格来描述，每个溶剂分子占一个格子，每个高分子划分为同溶剂分子体积相等的 x 个链段，占有 x 个相连的格子　3 - 1)　2)
和溶剂分子在晶格上可相互取代，它们占有任何一个晶格的概率相等。 3)
能量。

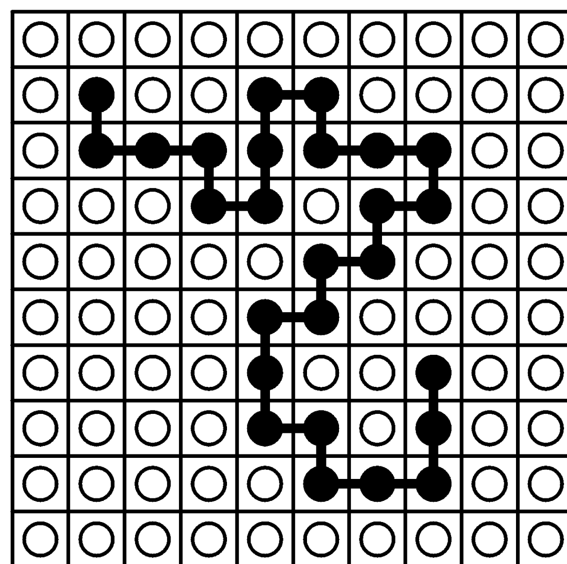


图 3 - 1　格子模型示意图

1. 混合熵

根据 Boltzmann 关系，体系的熵与体系的微观状态数 Ω 有如下关系:

$$S = k \ln \Omega \qquad (3-9)$$

式中 k 为 Boltzmann 常数，等于气体常数 R 与阿伏伽德罗常数 N_A 的比值。这里我们关心的是高分子溶解前后熵的增量，因此只须考虑同混合前后的熵变有关的微观状态数。

设溶液体系中有 N_1 个溶剂分子，有 N_2 个含 x 个链段的高分子，则体系的格子数 $N = N_1 + N_2 x$，微观状态数等于把 N_1 个溶剂分子和 N_2 个高分子放入 $N_1 + N_2 x)$

假设在格子中放入了 i 个高分子，剩下的格子数则为 $N - ix)$ $i+1)$ 子的第一个链段，其放法数为 $N - ix)$ $ix+1)$ $N - ix - 1)$ $\frac{N - ix - 1}{N}$。继续放入第二个链段，它只能放在第一个链段邻近的未被占格子中，如果一个格子的配位数为 Z，那么第二个链段的放置方式数为 $Z \cdot \frac{N - ix - 1}{N}$，第二链段的邻近格子中已有一个被第一个链段占据，所以，第三个链段的放置方式数 $Z - 1) \cdot \frac{N - ix - 2}{N}$，依此进行下去，至第 x 个链段时，放置的方式数为 $(Z-1) \cdot \frac{N - ix - x + 1}{N}$。把第 $i+1)$ $N - ix)$ 的连乘积，即

$$\omega_{i+1} = \frac{Z \cdot (Z-1)^{x-2}}{N^{x-1}} (N - ix) \quad N - ix - 1) \cdots (N - ix - x + 1)$$

把 Z 近似看成 $Z - 1)$

$$\omega_{i+1} = \frac{Z-1}{N}^{x-1} \frac{(N - ix)}{(N - ix - x)} \qquad (3-10)$$

N_2 个高分子放入 N 个格子中的总方式数为

$$\Omega = \frac{1}{N_2 !} \prod_{i=0}^{N_2 - 1} \omega_{i+1} \qquad (3-11)$$

式中除以 $N_2 !$ 是因为 N_2 个高分子是不可区分的，互换它们的次序不会产生新的微观状态。将式 3-10) 3-11)

$$\Omega = \frac{N !}{N_1 ! \; N_2} \frac{Z-1}{N}^{N_2(x-1)} \qquad (3-12)$$

放入 N_2 个高分子后，剩下 N_1 个格子放入不可区分的 N_1 个溶剂分子只有一种方法。因此，式 3-12) 3-9)

$$S_{溶液} = k \quad N_2 (x-1) \ln \frac{Z-1}{N} + \ln (N !) - \ln (N_2 !) - \ln (N_1 !)$$

上式的阶乘用 Stirling 公式 $\ln(x!) = x\ln x - x$ 做近似计算，得到:

$$S_{溶液} = -k \quad N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + xN_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + xN_2} - N_2 (x-1) \ln \frac{Z-1}{e} \qquad (3-13)$$

溶解前体系的熵是纯溶剂的熵和纯高分子的熵的和，纯溶剂只有一个微观状态，熵为零。高分子的熵则同其聚集态结构有关，处于晶态、取向态及解取向态的熵值是不同的。选择高分子的解取向态或熔融态作为始态，这时高分子本体的微观状态数等于把 N_2 个高分子放入 xN_2 个格子中的方式数，其熵值相当于式 3-13) N_1 等于零的情况:

$$S_{高分子} = k \quad N_2 \ln x + N_2 (x-1) \ln \frac{Z-1}{e} \qquad (3-14)$$

混合熵为

$$\Delta S_M = S_{溶液} - S_{高分子}$$

$$= - k \quad N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + xN_2} + N_2 \ln \frac{xN_2}{N_1 + xN_2} \qquad (3 - 15)$$

以 $_1$ 和 $_2$ 分别表示溶剂和高分子在溶液中的体积分数，则

$$_1 = \frac{N_1}{N_1 + xN_2}, \qquad _2 = \frac{xN_2}{N_1 + xN_2}$$

混合熵可表示为

$$\Delta S_M = - k \quad N_1 \ln \quad _1 + N_2 \ln \quad _2 \qquad (3 - 16)$$

以物质的量 n 代替上式的分子数 N，则有

$$\Delta S_M = - R \quad n_1 \ln \quad _1 + n_2 \ln \quad _2 \qquad (3 - 16')$$

值得注意的是，以上推导没有考虑溶剂和聚合物的相互作用，仅是考虑高分子链段在溶液中的排布方式引起的微观状态的变化，因此它实际上是混合后构象状态的增加引起的熵变。

比较式(3 - 16) 3 - 8)

的摩尔分数 X 换成体积分数 。如果溶质分子同溶剂分子的体积相等 $x = 1$)

的。因此说，理想溶液的混合熵是式 3 - 16)

式(3 - 16) N_i 和 $_i$ 表示含链段数为 x_i 的高分子链物种的分子数及其在溶液中的体积分数，则

$$\Delta S_M = - k \quad N_1 \ln \quad _1 + \sum_{(i)} N_i \ln \quad _i \qquad (3 - 17)$$

其中

$$_i = \frac{x_i N_i}{N_1 + \sum_{(i)} x_i N_i}$$

这里 $\sum_{(i)}$ 表示对高分子溶质的所有组分

2. 混合焓、混合自由能

混合焓 ΔH_M 来源于溶解前后体系中各基团之间相互作用能的差别。以 [1 - 1] 表示相邻近的溶剂分子对，以 [2 - 2] 表示非键合的相邻高分子链段对，以 [1 - 2] 表示相邻的溶剂分子同链段的作用对。在聚合物与溶剂混合过程，每拆开一个 [1 - 1] 作用对和一个 [2 - 2] 作用对将导致两个 [1 - 2] 作用对，可表示为

$$\frac{1}{2} [1 - 1] + \frac{1}{2} [2 - 2] \rightarrow [1 - 2] \qquad (3 - 18)$$

用 ε_{11}，ε_{22} 和 ε_{12} 分别表示相应的作用能，那么每生成一对 [1 - 2]，能量的变化为

$$\Delta \varepsilon_{12} = \varepsilon_{12} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) \qquad (3 - 19)$$

如果混合过程放热，ε_{12} 较低，$\Delta \varepsilon_{12}$ 为负值；若为吸热过程，ε_{12} 较高，$\Delta \varepsilon_{12}$ 为正值。

假定在溶液中形成 p_{12} 个 [1 - 2] 作用对，混合焓可表示为

$$\Delta H_M = p_{12} \cdot \Delta \varepsilon_{12}$$

应用格子模型，分子链的中间链段的相邻格子数为 $Z - 2$) $Z - 1$)

因端基相对很少，把它也近似看成为 $Z - 2$) $Z - 2$)

x。根据等概率假定，每一个格子被溶剂分子占据的几率为 $_1$，N_2 个高分子在溶液中形成的 [1 - 2] 作用对总数为

$$p_{12} = (Z-2)\,xN_2 \quad {}_1 = (Z-2)\,N_1 \quad {}_2$$

所以高分子溶液的混合焓为

$$\Delta H_M = (Z-2)\Delta\varepsilon_{12}\,N_1 \quad {}_2$$

令

$$\chi_1 = \frac{(Z-2)\Delta\varepsilon_{12}}{kT} \tag{3 - 20}$$

则

$$\Delta H_M = kT\chi_1 N_1 \quad {}_2 \tag{3 - 21}$$

χ_1 称为高分子 - 溶剂相互作用参数或 Huggins 参数

高分子与溶剂混合过程中相互作用能的变化。从式　$kT\chi_1$ 的物理意义是把一个溶剂分子放到高分子中　$N_1 = 1$，$_2 \to 1$)

以物质的量代替式 3 - 21)

$$\Delta H_M = RT\chi_1 n_1 \quad {}_2 \tag{3 - 22}$$

恒温下混合自由能可表示为

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$$

将

$$\Delta G_M = kT \quad N_1 \ln \quad {}_1 + N_2 \ln \quad {}_2 + \chi_1 N_1 \quad {}_2 \tag{3 - 23}$$

推广到多分散的聚合物体系有

$$\Delta G_M = kT \quad N_1 \ln \quad {}_1 + \sum_{(i)} N_i \ln \quad {}_i + \chi_1 N_1 \quad {}_2 \tag{3 - 24}$$

这里

$$_2 = \sum_{(i)} \quad {}_i = 1 - \quad {}_1$$

将分子数换成物质的量，上两式为

$$\Delta G_M = RT \quad n_1 \ln \quad {}_1 + n_2 \ln \quad {}_2 + \chi_1 n_1 \quad {}_2 \tag{3 - 25}$$

$$\Delta G_M = RT \quad n_1 \ln \quad {}_1 + \sum_{(i)} n_i \ln \quad {}_1 + \chi_1 n_1 \quad {}_2 \tag{3 - 26}$$

3. 偏摩尔量

在温度、压力等条件确定的前提下，溶液体系中再加入一摩尔溶剂或溶质，将引起 ΔS_M，ΔH_M 和 ΔS_M 等量度性质的变化，这一变化的数值称为溶剂或溶质的偏摩尔物理量，根据前面推导的公式，可以得到

$$\Delta瘀_1 = \frac{\Delta S_M}{n_1}\quad {}_{T,P,n_2} = -R \quad \ln \quad {}_1 + \quad 1 - \frac{1}{x} \quad {}_2 \tag{3 - 27}$$

$$\Delta瘀_2 = \frac{\Delta S_M}{n_2}\quad {}_{T,P,n_1} = -R \quad \ln \quad {}_2 + \quad x - 1 \quad {}_1 \tag{3 - 28}$$

$$\Delta H_1 = \frac{\Delta H_M}{n_1}\,_{T,P,n_2} = RT\chi_1 \;_2^2 \qquad (3-29)$$

$$\Delta H_2 = \frac{\Delta H_M}{n_2}\,_{T,P,n_1} = RT\chi_1 x \;_1^2 \qquad (3-30)$$

恒温恒压下的偏摩尔自由能即化学位可由偏摩尔混合熵和偏摩尔混合焓计算，也可由式(3 - 23)对溶剂

$$\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = \frac{\Delta G_M}{n_1}\,_{T,P,n_2} = \Delta H_1 - T\Delta 熵_1$$

可得

$$\Delta\mu_1 = RT \ln \;_1 + \;1 - \frac{1}{x} \;_2 + \chi_1 \;_2^2 \qquad (3-31)$$

具有多分散性的高分子体系，由式 3 - 23)

$$\Delta\mu_1 = RT \ln \;_1 + \;1 - \frac{1}{\langle x\rangle_n} \;_2 + \chi_1 \;_2^2 \qquad (3-32)$$

类似的处理得

$$\Delta\mu_2 = RT \ln \;_2 - (x-1) \;_1 + \chi_1 x \;_1^2 \qquad (3-33)$$

多分散体系

$$\Delta\mu_x = RT \ln \;_x - (x-1) + \;1 - \frac{1}{\langle x\rangle_n} \; x \;_2 + \chi_1 x \;_1^2 \qquad (3-34)$$

$\langle x\rangle_n$ 是分子量多分散的高分子的数均链段数，当高分子溶质具有单一的分子量时，$\langle x\rangle_n = x$，式 3 - 32) 3 - 34) 3 - 31) 3 - 33) $\Delta\mu_x$ 是含 x 个链段的高分子物种的化学位。在有些场合下，把具有不同 x 值的物种统一作为同一种组分考虑，其化学位 $\Delta\mu_{\Sigma x}$ 为各组分 $x\rangle_n$ 代换式 3 - 33) x，即

$$\Delta\mu_{\Sigma x} = RT \ln \;_2 - (\langle x\rangle_n - 1) \;_1 + \chi_1 \langle x\rangle_n \;_1^2 \qquad (3-35)$$

在处理某些问题时，使用高分子的结构单元的化学位 $\Delta\mu_u$ 比使用高分子的化学位 $\Delta\mu_2$ 更方便。$\Delta\mu_u$ 等于 $\Delta\mu_2$ 除以一个高分子链的结构单元数 xV_1/V_u，这里 V_1 和 V_u 分别为溶剂和结构单元的摩尔体积，由此得

$$\Delta\mu_u = \mu_u - \mu_u^0 = RT \frac{V_u}{V_1} \;\frac{1}{x}\ln \;_2 - \;1 - \frac{1}{x} \;_1 + \chi_1 \;_1^2 \qquad (3-36)$$

在 x 很大时，上式简化为

$$\Delta\mu_u = RT \frac{V_u}{V_1} \;\chi_1 \;_1^2 - \;_1 \qquad (3-36')$$

4. 实验评价

溶剂的化学位 $\Delta\mu_1$ 可由纯溶剂和溶液的饱和蒸气压测试而得到

$$\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = RT\ln\frac{p_1}{p_0}$$

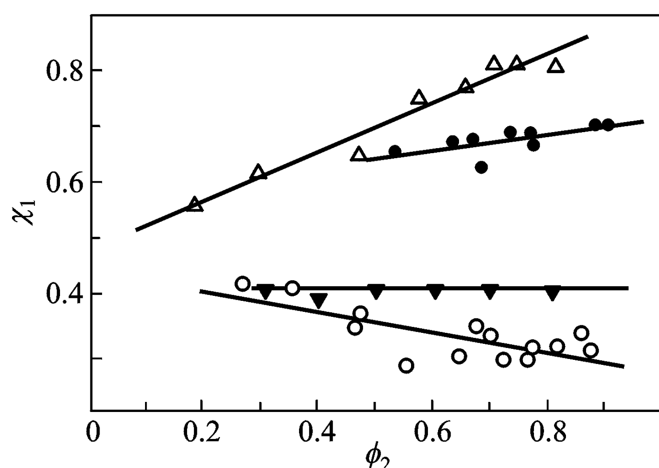
也可由稀溶液的渗透压　　3 - 31)　3 - 32)　Flory - Huggins 参数 χ_1，原则上它应同 $_2$ 的大小无关。图 3 - 2 为四种聚合物/ 溶剂体系的 χ_1 的实验结果，除天然橡胶/ 苯体系外，其他体系同理论值相比都有明显偏差。

偏摩尔焓和偏摩尔熵的数值可以通过一系列不同温度下测定 $\Delta\mu$，得到 $\Delta\mu$ 和 $\Delta\mu/T)$ 度的变化率，再由热力学关系进行计算而得到

$$\Delta H_1 = - T^2 \left(\frac{(\Delta\mu_1/T)}{T}\right)_P$$

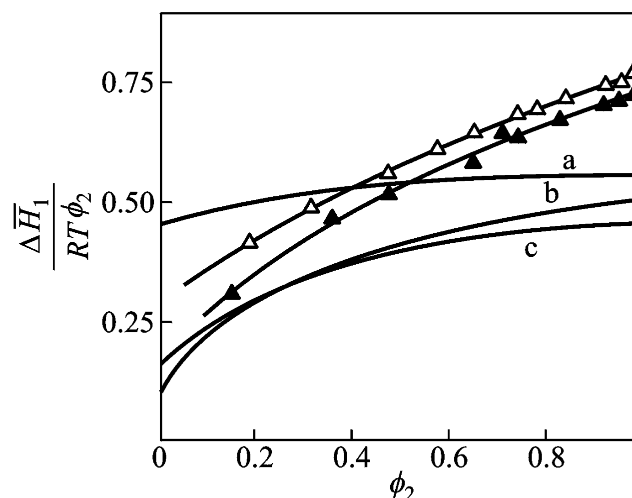
$$\Delta 熵_1 = - \left(\frac{\Delta\mu_1}{T}\right)_P = \Delta H_1 - \Delta\mu_1 \ / \ T$$

在分子量不太大时，ΔH_1 还可用量热法直接测定，进而计算出 Δ熵$_1$。图 3 - 3 所示为 $(\Delta H_1/RT\,_2^2)$ 　$_2$ 的关系。实验表明唯有三十碳六烯 论相近。图 3 - 4 为 Δ熵$_1$ 的测量值同理论的比较，表明只有天然橡胶/ 苯体系同理论相近。



△△：聚二甲基硅氧烷/ 苯；
●●：聚苯乙烯/ 丁酮；
：天然橡胶/ 苯；
○○：聚苯乙烯/ 甲苯

图 3 - 2　χ_1 同 $_2$ 的关系

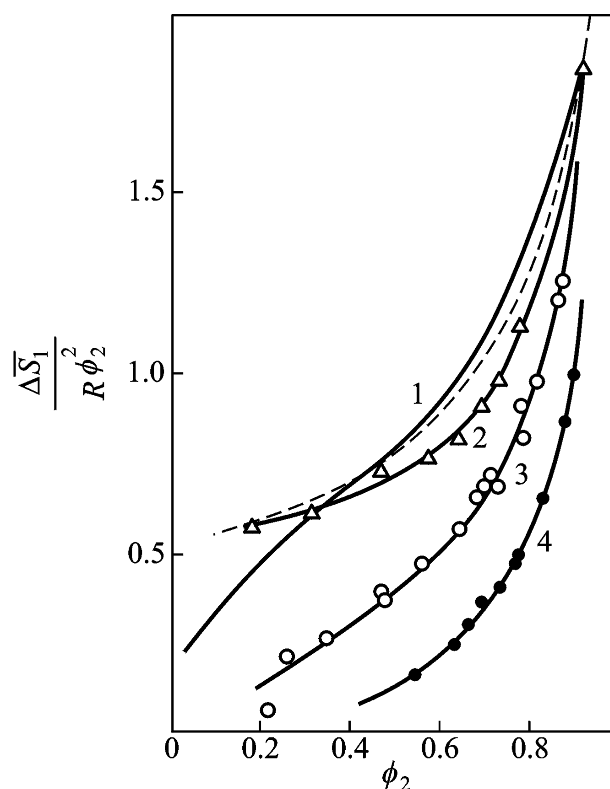


△△：聚甲基硅氧烷，M = 3 850；
▲▲：聚甲基硅氧烷，M = 15 700；
a：三十碳六烯；
b：聚异戊二烯，M = 4 000；
c：天然橡胶

图 3 - 3　聚合物/ 苯体系的稀释热

实验事实表明，似晶格模型预期的熵函数与焓函数的理论结果除个别体系外，都同实验值存在偏差。究其原因，在于理论处理中至少有以下几点不甚合理：第一，高分子链段在溶液中均匀分布的假定只有浓体系中才较为合适，在稀溶液中，链与链之间分得很开，链段分布不可能是均匀的。第二，溶解过程的熵变不仅包括链段在格子中的排列导致的构象熵，还应包括链段同溶剂和链段与链段之间的相互作用引起的熵变，由于没有考虑后一种效应，使得溶液的熵 $S_{溶液}$较实际情况偏高；另一方面，高分子熔体中因分子间相互作用，理论预期的一些构象并不能实现，导致过高地估计了 $S_{聚合物}$。但是，这两方面的因素产生的偏差未必能恰好抵消。第三，混合过程中能量的变化只能有一部分以热的形成同环境交换，还有一部分能量要消耗在因相互作用而引起的分子重排上，把 $\Delta\varepsilon_{12}$都归结于热效应是不尽合适的。

尽管格子理论在描述熵和热效应方面不尽如人意，但在反映熵和热的综合效应——自由能



1: 天然橡胶/ 苯; 2: 聚甲硅氧烷/ 苯;
3: 聚苯乙烯/ 甲苯; 4: 聚苯乙烯/ 丁酮

图 3 - 4 Δ瑜 同 $_2$ 的关系(虚线为理论曲线)

的有关性质的处理上还是颇为有效的。这可能是热效应和熵效应的偏差彼此以某种程度相抵消的缘故。正因如此,格子理论在许多场合仍为人们所乐意使用。

5. χ_1 的进一步讨论

χ_1 作为相互作用参数,同混合体系的溶质与溶剂的相互作用能有关。在前面的处理中,曾假定混合时能量的变化 $\Delta\varepsilon_{12}$ 全部以热的形式同环境交换,没有考虑混合过程 [式 3 - 18) 中它对熵的贡献,为此可做如下修正,把式 3 - 19) $\Delta\varepsilon_{12}$ 分为两部分

$$\Delta\varepsilon_{12} = \Delta\varepsilon_H - T\Delta\varepsilon_S$$

认为 $\Delta\varepsilon_{12}$ 为前述“作用对”的破坏与形成过程中的自由能的变化,它包括焓的变化 $\Delta\varepsilon_H$ 和熵的变化 $\Delta\varepsilon_S$ 与温度 T 的乘积这样两项,仍按式 3 - 20) χ_1,那么,χ_1 也应由混合热和熵的贡献的两部分组成,$kT\chi_1 N_1$ $_2$ 则表示整个体系中由式 3 - 18) 的变化引起的自由能的变化。总的混合自由能的变化为式 3 - 16) $T\Delta S_M$ 和相互作用的贡献 $kT\chi_1 N_1$ $_2$ 这两项之和,其形式与式 3 - 23) χ_1 的物理意义做了重新定义。

按照重新定义的 χ_1 来理解格子理论的结果,则式 3 - 23) 3 - 16) (3 - 21) 则不能表示混合过程的熵变和焓变,前者只表示构象熵,后者不再是混合焓而是相互作用熵和焓的综合效应。“真正”的混合熵 $\Delta S'_M$ 和焓 $\Delta H'_M$ 通过热力学关系由 ΔG_M 来确定

$$\Delta S'_M = -\frac{\Delta G_M}{T}_P$$

$$\Delta H'_M = -T^2\frac{(\Delta G_M/T)}{T}_P$$

根据式

$$\Delta S'_{\mathrm{M}} = - k \quad N_1 \ln \quad _1 + N_2 \ln \quad _2 + \frac{(\chi_1 T)}{T} \quad N_1 \quad _2 \qquad (3-37)$$

$$\Delta H'_{\mathrm{M}} = - kT^2 \quad \frac{\chi_1}{T} \quad N_1 \qquad (3-38)$$

在这里加上标以示同原来定义的 ΔS_{M} 和 ΔH_{M} 相区别。如果 $\Delta\varepsilon_{12}$ 同温度无关，则根据式 (3 - 20)

$$\frac{(\chi_1 T)}{T} = 0, \quad \frac{\chi_1}{T} = -\frac{\chi_1}{T}$$

(3 - 37)　　3 - 38)　　　　　　　　　3 - 16)　　　3 - 21)

式 3 - 37)　　　3 - 38)　　　　　　　　　　　　　　　　3 - 23)　　3 - 26)

的化学位表达式在两种情况下完全相同。

3.2.2　Flory - Krigbaum 理论

Flory - Krigbaum 理论又称稀溶液理论，该理论修正了似晶格模型中链段等概率分布的不合理假定并结合对 χ_1 的合理分析，建立了排斥体积、Θ 状态等概念，把高分子溶液理论向前推进了一步。F - K 理论的基本假定是：

聚合物分子被看成是溶剂化了的“链段云”分散在溶剂中。在两朵链段云之间的一些区域没有链段，只有纯溶剂。

段云，其链段密度在质心处最大，越向外越小，服从高斯分布。

占据的区域要排斥其他分子的进入，由排斥体积衡量。

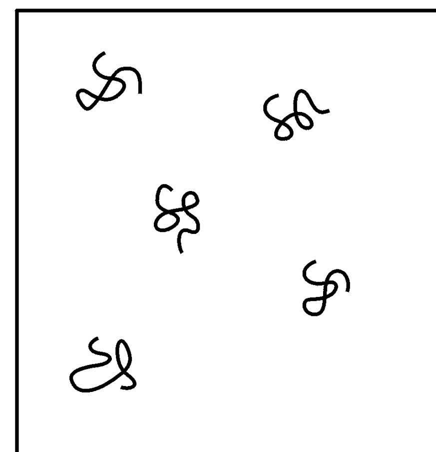


图 3 - 5　稀溶液中的“链段云”

1. 体积元内部的热力学性质

在整个溶液中链段分布是不均匀的。为此我们先在溶液中选取其一小体积元 δV，认为在 δV 内链段分布是均匀的，从而可按等几率分布的情况方便地处理其热力学性质。假定体积元 δV 内含有 δN_0 个格子，其中 δx 个为高分子的链段占有，$\delta N_1 = \delta N_0 - \delta x$ 个为溶剂占有。因为 δV 很小而高分子分子量很大，所以可以认为体积元内只含高分子链的片断而不需考虑端基的影响。当晶格配位数为 Z 时，每个链段只能处于其前一个链段周围的 $Z - 1)$

即在 δN_0 个格子中放置 δx 个链段和 δN_1 个小分子的方法数为

$$\Omega_{\delta V} = \prod_{j=0}^{\delta x - 1} (Z-1) \quad \frac{\delta N_0 - j}{\delta N_0} = \frac{\delta N_0 \, !}{(\delta N_0 - \delta x)} \quad \frac{Z-1}{\delta N_0}^{\delta x} \qquad (3-39)$$

仿照式(3 - 12)　　3 - 16)　　　　　　　　　　　　δV 的构象混合熵为

$$\delta \quad S_{\mathrm{M}}) \quad - k\delta N_1 \ln \quad _1 \qquad (3-40)$$

这里的 $\quad _1$ 为体积元中溶剂的体积分数。

依照前面关于 χ_1 的分析，溶剂和链段之间的相互作用引起的自由能变化

应)　$kT\chi_1\delta N_1 \quad _2$，结合式 3 - 40)　　　　　　　δV 中链段和溶剂的混合自由能为

$$\delta \quad G_M) \quad kT \ \delta N_1 \ln \ {}_1 + \chi_1 \delta N_1 \ {}_2 \qquad (3-41)$$

式中 ${}_2$ 为体积元中高分子链段的体积分数。把式 3 - 41) n_1 求偏导数，得到体积元中溶剂的化学位为

$$\Delta \mu_1^E = (\mu_1 - \mu_1^0)^E = RT \ [\ln \ {}_1 + \ {}_2 + \chi_1 \ {}_2^2] \qquad (3-42)$$

如果整个溶液中链段的分布是均匀的，即满足晶格模型的要求，则上式表示整个体系的化学位，不过没有端基的贡献，相当于 $x\to\infty$的情况。因此式 3 - 42) 3 - 31) $x\to\infty$ 而导出。稀溶液中 ${}_2$ 很小，将 $\ln \ {}_1 = \ln \quad - \ {}_2)$ ${}_2$ 展开，则有

$$\Delta \mu_1^E = - RT \quad \frac{1}{2} - \chi_1 \quad {}_2^2 + \frac{1}{3} \ {}_2^3 + \cdots \qquad (3-43)$$

而对式 3 - 31)

$$\Delta \mu_1 = - RT \ \frac{{}_2}{x} + \ \frac{1}{2} - \chi_1 \quad {}_2^2 + \frac{1}{3} \ {}_2^3 + \cdots$$

$$\approx - RTX_2 - RT \quad \frac{1}{2} - \chi_1 \quad {}_2^2 + \frac{1}{3} \ {}_2^3 + \cdots \qquad (3-44)$$

式中第一项为理想的稀溶液的溶剂的化学位，第二项与以后各项即 $\Delta \mu_1^E$ 为超出理想溶液的非理想部分的贡献。

所以 $\Delta \mu_1^E$ 代表“过量化学位”。略去三次以上的高次项，则

$$\Delta \mu_1^E = RT \ \chi_1 - \frac{1}{2} \quad {}_2^2 \qquad (3-45)$$

这里的 χ_1 既然包含热和部分熵效应的综合贡献，把它们分开来表示，令

$$\kappa_1 - \psi_1 = \chi_1 - \frac{1}{2} \qquad (3-46)$$

则

$$\Delta \mu_1^E = RT \quad \kappa_1 - \psi_1) \ {}_2^2 \qquad (3-47)$$

这里 κ_1 和 ψ_1 分别称为热参数和熵参数。

由此进一步定义过量偏摩尔混合热和过量偏摩尔混合熵为

$$\Delta H_1^E = RT\kappa_1 \ {}_2^2$$

$$\Delta S_1^E = R\psi_1 \ {}_2^2 \qquad (3-48)$$

为了讨论问题方便，引入另外一个参数 Θ，定义为

$$\Theta = \frac{\kappa_1 T}{\psi_1} \qquad (3-49)$$

Θ 具有温度的量纲，称为 Θ 温度或 Flory 温度。有如下关系:

$$\psi_1 - \kappa_1 = \psi_1 \quad 1 - \frac{\Theta}{T}$$

体积元中溶剂的化学位即过量化学位可写成

$$\Delta \mu_1^E = - RT\psi_1 \quad 1 - \frac{\Theta}{T} \quad {}_2^2 \qquad (3-50)$$

在不良溶剂中，κ_1 和 ψ_1 一般均大于零，故 Θ 也大于零。当 $T = \Theta$ 时，$\Delta \mu_1^E$ 为零，溶液的化学位为理想溶液的化学位，这时溶液为高分子的理想溶液——Θ 溶液。形成 Θ 溶液时，κ_1

和 ψ_1 相等但不一定等于零，所以高分子的理想溶液的混合热和混合熵并不满足真正的理想溶液的条件，但自由能、化学位等有关热力学性质可按理想溶液处理。

2. 排斥自由能

排斥自由能是指在稀溶液中两个聚合物分子彼此靠近时所引起的自由能的变化。考虑这样一种情况：溶液中的两个高分子 k 和 l，在它们离开无限远时各自有一个体积元 δV_k 和 δV_l，当它们靠近到质心之间距离为 a 时这两个体积元叠合在一起构成体积元 δV。如果两个高分子离开时，在体积元中的链段密度 ρ_k 和 ρ_l，链段的体积为 V_S，那么各自的体积分数分别为

$$_{2k} = \rho_k V_S$$

$$_{2l} = \rho_l V_S$$

而两个高分子质心距离为 a 时，链段的体积分数为

$$_{2kl} = \rho_k + \rho_l) V_S$$

令 V_1 表示一个溶剂分子的体积，则相应的各体积元中溶剂的分子数分别为

$$\delta N_{1k} = \delta V \quad 1 - \rho_k V_S) \quad V_1$$

$$\delta N_{1l} = \delta V \quad 1 - \rho_l V_S) \quad V_1$$

$$\delta N_{1kl} = \delta V \quad 1 - \rho_k V_S - \rho_l V_S) \quad V_1$$

根据式(3 - 41)

$$\delta \quad G_M)_k = kT \quad \delta V / \quad V_1) \quad (1 - \rho_k V_S) \ln \quad - \rho_k V_S) + \chi_1 \rho_k V_S \ (1 - \rho_k V_S)$$

$$\delta \quad G_M)_l = kT \quad \delta V / \quad V_1) \quad (1 - \rho_l V_S) \ln \quad - \rho_l V_S) + \chi_1 \rho_l V_S \ (1 - \rho_l V_S) \qquad (3 - 51)$$

两个高分子相距为 a 时体积元的自由能为

$$\delta \quad G_M)_{kl} = kT \frac{\delta V}{V_1} \quad [\ 1 - \rho_k V_S - \rho_l V_S) \ln \quad - \rho_k V_S - \rho_l V_S) +$$

$$\chi_1 (\rho_k V_S + \rho_l V_S) \ 1 - \rho_k V_S - \rho_l V_S) \qquad (3 - 52)$$

由于 ρV_S 很小，对式 3 - 51)　　3 - 52)

进而计算体积元重叠过程的自由能增量得

$$\delta \quad G_a) = \delta \quad G_M)_{kl} - [\delta \quad G_M)_k + \delta \quad G_M)_l]$$

$$= 2 kT \quad \frac{1}{2} - \chi_1) \rho_k \rho \quad \frac{V_S^2}{V_1} \ \delta V \qquad (3 - 53)$$

或

$$\delta \quad G_a) = 2 kT \quad \psi_1 - \kappa_1) \rho_k \rho_l \quad \frac{V_S^2}{V_1} \ \delta V \qquad (3 - 53')$$

$$= 2 kT \psi_1 \quad 1 - \frac{\Theta}{T} \quad \rho_k \rho_l \quad \frac{V_S^2}{V_1} \ \delta V \qquad (3 - 53'')$$

$\delta \quad G_a)$ 　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　a 时叠合在一起所引起的自由能的变化。当 $\psi_1 = \kappa_1$ 即 $T = \Theta$ 时，$\delta \quad G_a) = 0$，表示上述过程不引起自由能的变化。其他情况下，$\delta \quad G_a)$

按照稀溶液理论模型的第二条假定，链段密度服从高斯分布，即

$$\rho = x \left(\frac{\beta'}{\pi}\right)^3 \exp\left(-\beta'^2 s^2\right) \tag{3-54}$$

式中 ρ为链段密度，x为高分子所含的链段数，s为离开高分子线团质心的距离，β′为一同分子结构有关的参数。

总的自由能变化是所有体积元自由能增量的加和，即

$$\delta(G_a) = \sum_{(\sigma v)} \delta(G_a)$$

$$= 2kT\psi_1\left(1-\frac{\Theta}{T}\right)\frac{V_S^2}{V_1}\int \rho_k \rho_l \delta V$$

将式 3 - 54)

$$\Delta G_a = kTJ\xi^3 \exp\left(-\beta' a/\ 2\right) \tag{3-55}$$

其中

$$J = (\psi_1 - \kappa_1)\frac{珈^2}{V_1} = \psi_1\left(1-\frac{\Theta}{T}\right)珈^2/\ V_1$$

$$\xi^3 = \frac{\beta'^3 m^2}{2\pi^3} \tag{3-56}$$

珈为高分子的比容，$m = xV_S/$珈为一个高分子链的质量。

式(3 - 55)

$\psi_1 - \kappa_1)$ $\psi_1(1 - \Theta/\ T)$ a呈指数关系，当 a为零时，ΔG_a最大，等于 $kTJ\xi^3$；当 $a\to\infty$时，ΔG_a等于零。

3. 排斥体积

排斥体积是溶液中聚合物分子之间推斥作用的量度，它是一个统计概念，相当于在空间中一个高分子线团排斥其他线团的有效体积。两个高分子，k 和 l 的质心距离为 a时，排斥能为 ΔG_a，显然在 k 附近发现 l 的概率同 ΔG_a 的大小有关。选择两个尺寸一样的体积元，其中一个离开分子 k 的距离为 a，另一个则远离溶液中的所有分子。根据式
出现在前一体积元时的排斥自由能为 ΔG_a，在后一体积元时为零。按照 Boltzmann 关系，发生前一事件相对于发生后一事件的概率可表示为

$$f_a = \exp\left(-\Delta G_a/\ kT\right) \tag{3-57}$$

f_a 的意义还可理解为离开分子 k 的距离为 a处的体积元被其他分子占有的概率，那么该体积元不被其他分子占有的概率应为 $1 - f_a$，距分子 k 质心为 a 到 $a + \mathrm{d}a$ 的壳层体积为 $4\pi a^2 \mathrm{d}a$，它不被其他分子占有的体积应为 $(1 - f_a)4\pi a^2 \mathrm{d}a$。高分子的排斥体积 u是在整个空间中不被其他分子占有的体积的总和，可表示为

$$u = \int_0^\infty (1 - f_a)\, 4\pi a^2 \mathrm{d}a \tag{3-58}$$

将方程 3 - 57) 3 - 55)

$$u = 2Jm^2 F(J\xi^3) \tag{3-59}$$

这里 $F(J\xi^3)$ $J\xi^3$ 的积分函数

$$F(x) = \frac{4\pi}{x}\int_0^\infty \left[1 - \exp\left(-xe^{-y^2}\right)\right] y^2 \mathrm{d}y \tag{3-60}$$

$$x = J\xi^3$$

$$y = \beta/\alpha^2 = \pi^{1/2}/2^{1/3}\ \xi\alpha/m^{2/3}$$

当 $T = \Theta$ 时，$J = 0$，$F(0) = 1$，在良溶剂中，$F(x)$ 1 的正数。

排斥体积的大小首先取决于 J，还同分子量及积分函数 $F(J\xi^3)$ 良向不良过渡，$\psi_1(1 - \Theta/T)$ J 逐渐减小，排斥体积也越来越小，在 Flory 温度下，它们彼此间可自由地贯穿，净相互作用为零。在 $T < \Theta$ 时，排斥体积为负值，高分子间彼此吸引，至某一临界温度，就要发生高分子凝聚沉淀。

4. 溶剂的化学位

通过对稀溶液体积元的热力学分析，我们得到了体积元的混合自由能和超量化学位，进而得到了排斥自由能和排斥体积。我们看到，排斥体积业已包含了稀溶液热力学性质的全部信息，由此可方便地导出化学位的表达式。

一个高分子在溶液中为一排斥体积为 u 的链段云，设溶液的总体积为 V，因为是稀溶液，高分子的总排斥体积 $N_2 u$ 要比 V 小得多，故可以认为溶液中高分子之间可以不相互牵制。把第一个高分子放入体积为 V 的空间中的方式数正比于 V，第二个高分子的放入方式数则正比于 $(V - u)$ $i + 1$ 个高分子放入方式数正比于 $V - iu$。那么 N_2 个高分子放入体积为 V 的空间的总方式数

$$Q \propto \prod_{i=0}^{N_2-1} (V - iu) \tag{3-61}$$

由此引起的自由能增量为

$$\begin{aligned}\Delta G_M &= kT\ln Q \\ &= -kT\sum_{i=0}^{N_2-1}\ln(V - iu) + C \\ &= -kT\left[N_2\ln V + \sum_{i=1}^{N_2-1}\ln\left(1-\frac{iu}{V}\right)\right] + C\end{aligned} \tag{3-62}$$

式中 C 为常数。因为 $(iu/V) \ll 1$，所以 $\ln(1 - iu/V) \approx -iu/V$。代入上式有

$$\begin{aligned}\Delta G_M &\approx -kT\left[N_2\ln V-\frac{u}{V}\sum_{i=1}^{N_2-1} i\right] + C = -N_2 kT\left[\ln V - \frac{u}{2}\left(\frac{N_2}{V}\right)\right] + C \\ &= -n_2 RT\left[\ln V - \frac{N_A u}{2}\left(\frac{n_2}{V}\right)\right] + C\end{aligned}$$

式中 n_2 为高分子的物质的量，N_A 为阿伏伽德罗常数。

根据以下关系：

$$\Delta\mu_1 = \left(\frac{\partial\Delta G_M}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} = \left(\frac{\partial\Delta G_M}{\partial V}\right)_{T,P,n_1,n_2}\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2}$$

得稀溶液的溶剂化学位

$$\Delta\mu_1 = -RT\tilde{V}_1\left[\frac{n_2}{V} + \frac{N_A u}{2}\left(\frac{n_2}{V}\right)^2\right] \tag{3-63}$$

5. 高分子链在溶液中的尺寸

不但高分子链与链之间存在排斥体积效应，同一高分子链上远程单元之间也同样存在排斥

体积效应。在良溶剂中，$T > \Theta$，这时相斥作用使分子链倾向于伸展；在劣溶剂中，当 $T < \Theta$ 时，负的排斥体积效应使分子链同无扰状态相比要发生收缩。另一方面，根据弹性理论
章）
合作用使分子链保持某一平衡尺寸。引入一个参数 α 来评价高分子链尺寸的变化，它由下式定义：

$$\alpha = \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle_0}^{1/2} = \frac{\langle S^2 \rangle}{\langle S^2 \rangle_0}^{1/2} \tag{3-64}$$

$\langle R^2 \rangle$ 和 $\langle S^2 \rangle$ 分别为高分子链在溶液中的均方末端距和均方回转半径，$\langle R^2 \rangle_0$ 和 $\langle S^2 \rangle_0$ 表示无扰状态下相应的数值。α 表示末端距或回转半径同无扰状态相比变化的倍率。如果把高分子链段云看成为一个体积为 u 的等效球，那么 α 反映了其径向的扩展倍数，因此把 α 称做一维扩展因子或一维溶胀因子。

高分子链的弹性自由能和链段的排斥自由能可表示成一维扩展因子的函数。利用高分子链的末端分布和链段云的链段密度分布都服从高斯分布的假定，Flory 导出如下关系：

$$\frac{\Delta G_{el}}{\alpha}_{T,P} = 3kT\ \alpha - \frac{1}{\alpha} \tag{3-65}$$

$$\frac{\Delta G_M}{\alpha}_{T,P} = -6 G_M kT \psi_1\ 1 - \frac{\Theta}{T}\ M^{1/2} / \alpha \tag{3-66}$$

其中 $G_M = \frac{27}{2^{5/2}\pi^{3/2}}\ \frac{\bar{v}^2}{N_A V_1}\ \frac{M}{\langle R^2 \rangle_0}^{3/2}$ 为一特征常数，$M = \frac{xV_S}{\bar{v} N_A}$ 为聚合物分子量，ΔG_M 和 ΔG_{el} 分别表示链段的排斥自由能和分子链的弹性自由能。

把含 x 个链段的高分子链混合在溶剂中的总自由能为两项之和，在平衡态下有

$$\frac{\Delta G_{总}}{\alpha}_{T,P} = \frac{\Delta G_{el}}{\alpha}_{T,P} + \frac{\Delta G_M}{\alpha}_{T,P} = 0 \tag{3-67}$$

将式 3 - 65）　　3 - 66）

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2 G_M \psi_1 (1 - \Theta / T) M^{1/2} \tag{3-68}$$

根据上述结果，扩展因子受热力学因素 $\psi_1 (1 - \Theta / T)$　$\psi_1 - k_1$）
剂中，分子链尺寸越是胀大得厉害。随着溶剂的变劣，分子尺寸逐渐减小。在 $T = \Theta$ 时，$\alpha = 1$，这时高分子既不胀大，也不紧缩，处于无扰状态，表现为第二章所描述的只考虑近程作用的形态。

在高分子/溶剂体系确定后，一定温度下扩展因子同分子量的关系为

$$\alpha^5 - \alpha^3 \propto M^{1/2}$$

在良溶剂中 $\alpha^5 \gg \alpha^3$，式 3 - 68）　　α^3 项可舍去，这时 $\alpha \propto M^{0.1}$，在 $T = \Theta$ 时，已知 $\langle R^2 \rangle_0 \propto M$，所以在良溶剂中的均方末端距

$$\langle R^2 \rangle = \alpha^2 \langle R^2 \rangle_0 \propto M^{6/5}$$

就是说，远程相互作用使稀溶液中的链均方尺寸不再同分子量　　1 次方成正比，而是同其 1.2 次方成正比，这一结论已被一些实验所证实。

6．Θ 状态

Θ 状态为高分子体系的热参数 κ_1 和熵参数 ψ_1 相等的状态。一高分子溶液体系能否达到 Θ

状态同溶质与溶剂之间的相互作用有关。如果溶解是放热过程，κ_1 小于 0，Θ为负值，因为温度如何下降也不能到绝对零度以下，所以不能通过降温以达到 Θ状态，这时改变溶剂体系使 κ_1 大于 0 是达到 Θ状态的前提。一般来说，所有高分子溶液的 Θ状态均可通过溶剂和

度的调节使 $T=\Theta$ 而获得。我们把 Θ状态下所用的溶剂称为Θ溶剂，它可以是单一的，也可以是组合的；把 Θ状态下所处的温度称为Θ温度。显然，对于满足 Θ状态的体系，高分子—溶剂—温度三者是相互影响、相互依存的一个整体，其中之一发生变化，Θ状态就要遭到破坏。换句话说，当某一因素发生改变时，欲保持体系为 Θ状态，则另两个因素至少其中之一要做适当的改变。表 3 - 3 列出了某些聚合物的 Θ溶剂和Θ温度。

总结前面的讨论可知 Θ溶液有如下性质：第一，溶剂的过量化学位 $\Delta\mu_1^E=0$，所以这时同体系的自由能有关的性质表现为“理想溶液”的行为。第二，分子链之间的排斥自由能 $\Delta G_a=0$，分子间的贯穿不引起能量的变化。第三，高分子链的排斥体积 $u=0$。第四，扩展因子 $\alpha=1$，高分子尺寸为无扰尺寸。作为对比，高分子的良溶剂溶液恒有：$\Delta\mu_1^E<0$，$\Delta G_a>0$，$u>0$，$\alpha>1$，$\langle R^2\rangle \propto M^{1.2}$。

表 3 - 3　聚合物的 Θ溶剂组成和Θ温度

聚　合　物	Θ　溶　剂		Θ温度/ ℃
	溶　　剂	组　　成	
聚乙烯	二苯醚		161.4
聚异丁烯	苯		24
	四氯化碳/ 丁酮	66.4/ 33.6	25
	环己烷/ 丁酮	63.2/ 36.8	25
聚丙烯	醋酸异戊酯		34
(无规立构)	环己酮		92
	四氯化碳/ 正丁醇	67/ 33	25
(全同立构)	二苯醚		145
聚苯乙烯	苯/ 正己烷	39/ 61	20
(无规立构)	丁酮/ 甲醇	89/ 11	25
	环己烷		35
聚醋酸乙烯酯	丁酮/ 异丙醇	73.2/ 26.8	25
(无规立构)	3 - 庚酮		29
聚氯乙烯	苯甲醇		155.4
聚丙烯腈	二甲基甲酰胺		29.2
聚甲基丙烯酸甲酯	苯/ 正己烷	70/ 30	20
(无规立构)	丙酮/ 乙醇	47.7/ 52.3	25
	丁酮/ 异丙醇	50/ 50	25
(间同立构)	正丙醇		85.2
(94%全同立构)	丁酮/ 异丙醇	55/ 45	25

续表

聚　合　物	Θ　溶　剂		Θ温度/ ℃
	溶　　剂	组　　成	
聚丁二烯	己烷/ 庚烷	50/ 50	5
(90%顺式 - 1,4)	3 - 戊酮		10.6
聚异戊二烯	2 - 戊酮		14.5
96%顺式	正庚烷/ 正丙醇	69.5/ 30.5	25
聚二甲基硅氧烷	丁酮		20
	甲苯/ 环己烷	67/ 33	25
	氯苯		68
聚碳酸酯	氯仿		20

第三节　相　平　衡

3.3.1　渗透压

把容器用只允许溶剂分子透过的半透膜分隔成两个部分，一部分注入纯溶剂，另一部分注入溶液。如果开始时两部分液体的液面高度相等，那么纯溶剂就要通过半透膜渗透到溶液中去。达到渗透平衡状态时，两部分液面将产生一定的高度差，即两部分液体有一压力差　渗透压，以符号 Π 表示。

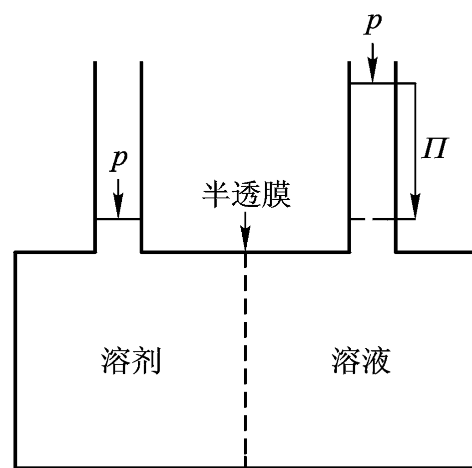


图 3 - 6　渗透压原理示意图

渗透现象产生的原因在于溶液中的溶剂与纯溶剂具有不同的化学位。以 μ_1 和 μ_1^0 分别表示溶液中的溶剂和纯溶剂的化学位，以 p_1 和 p_1^0 分别表示溶液中的溶剂和纯溶剂的饱和蒸气压，则有以下热力学关系：

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^{0(g)} + RT\ln p_1 \\ \mu_1^0 &= \mu_1^{0(g)} + RT\ln p_1^0 \end{aligned} \tag{3-69}$$

这里上标 g 表示气相。由于 $p_1^0 > p_1$，所以 $\mu_1^0 > \mu$，即纯溶剂相有较高的化学位，可自发地向溶液相渗透。渗透过程中溶液体系的压力不断增加。在恒温条件下，压力的微小的增加引起的溶剂的化学位的变化可由热力学关系求出：

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_1}{\partial p} &= \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2}\right]_{T,n_1,n_2} \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial n_1}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2}\right]_{T,P,n_2} = \frac{\partial V}{\partial n_1} = \bar{V}_1 \end{aligned}$$

即

$$\mathrm{d}\mu_1 = \bar{V}_1 \mathrm{d}p \tag{3-70}$$

式中 $\bar{V}_1$ 为溶剂的偏摩尔体积。渗透平衡时，溶液相的压力由 p 增至 $p+\Pi$，这时两相的化学位相等。就是说，原来状态下的溶液中溶剂的化学位再加上压力由 p 增至 $p+\Pi$ 引起的化学位增量之和等于纯溶剂的化学位。因此有

$$\mu_1^0(T,p) = \mu_1(T,p) + \int_p^{p+\Pi} \bar{V}_1 \mathrm{d}p$$
$$= \mu_1(T,p) + \bar{V}_1 \Pi$$

即

$$\Pi = -\frac{1}{\bar{V}_1}\left[\mu_1(T,p) - \mu_1^0(T,p)\right] = -\frac{1}{\bar{V}_1}\Delta\mu_1 \tag{3-71}$$

小分子稀溶液可视为理想溶液。根据 Roult 定律

$$p_i = p_i^0 X_i$$

以及式(3-69)

$$\Pi = -\frac{\Delta\mu_1}{\bar{V}_1} = \frac{RT}{\bar{V}_1}\ln\frac{p_1}{p_1^0} = \frac{RT}{\bar{V}_1}\ln X_1 \tag{3-72}$$

溶液足够稀时

$$\ln X_1 = \ln(1 - X_2) \approx \frac{n_2}{n_1}$$

代入式(3-72)

$$\Pi = RT\frac{n_2}{\bar{V}_1 n_1} = RT\frac{c}{M} \tag{3-73}$$

或

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M} \tag{3-73'}$$

式(3-73′)称为 van't Hoff 方程。M 为溶质的分子量；c 为溶液浓度，以单位体积溶液中所含溶质的质量表示；Π/c 称为比浓渗透压，它同分子量成反比，同浓度无关。

高分子溶液一般不服从 Roult 定律，RT/M 是溶液无限稀($c\to 0$)时 Π/c 的极限。c 不为零时，Π/c 是关于溶液浓度的函数，可写成下列展开形式：

$$\frac{\Pi}{c} = RT\left(\frac{1}{M} + A_2 c + A_3 c^2 + \cdots\right) \tag{3-74}$$

A_2，A_3 依次称为第二 Virial 系数、第三 Virial 系数。

按 Flory - Huggins 理论，溶剂的化学位表示为式

$$\Delta\mu_1 = RT\left[\ln\phi_1 + \left(1 - \frac{1}{x}\right)\phi_2 + \chi_1\phi_2^2\right]$$

根据方程(3-71)

$$\Pi = -\frac{RT}{\bar{V}_1}\left[\ln(1-\phi_2) + \left(1-\frac{1}{x}\right)\phi_2 + \chi_1\phi_2^2\right] \tag{3-75}$$

当溶液很稀时，将 $\ln(1-\phi_2)$ 按 ϕ_2 展开：

$$\ln(1-\phi_2) = -\phi_2 - \frac{1}{2}\phi_2^2 - \frac{1}{3}\phi_2^3 - \cdots$$

代入式 3 - 75)

$$\Pi = -\frac{RT}{\text{瑏}_1}\quad\frac{{}^{2}}{x} + \quad\frac{1}{2} - \chi_1 \quad {}^{2}_{2} + \frac{1}{3}\ {}^{3}_{2} + \cdots$$

可以注意到

$$\frac{{}^{2}}{\text{瑏}_1\ x} = \frac{n_2}{\text{瑏}_1\ (n_1 + n_2 x)} = \frac{c}{M}$$

$${}_2 = c/\ \rho_p$$

这里 ρ_p **为高分子的密度。把它们代入上式得**

$$\frac{\Pi}{c} = RT\quad\frac{1}{M} + \frac{\frac{1}{2} - \chi_1}{\text{瑏}_1\ \rho_p^2}\ c + \cdots \qquad (3-76)$$

同式 3 - 74)

$$A_2 = \frac{\frac{1}{2} - \chi_1}{\text{瑏}_1\ \rho_p^2} \qquad (3-77)$$

式　　　　　　　　　　　　　　　　A_2 **是高分子溶质同溶剂的相互作用的反映。在良溶剂中，** $\chi_1 < \frac{1}{2}$**，高分子线团松散，** A_2 **为正值。在** Θ **条件下，** $\chi_1 = \frac{1}{2}$**，** $A_2 = 0$**，忽略高次项作用，式** 3 - 76)　　　　　　　　van t Hoff **方程。**

根据 Flory - Krigbaum **稀溶液理论，高分子稀溶液溶剂的化学位可表示为式**

$$\Delta\mu_1 = -\ RT\text{瑏}_1\quad\frac{n_2}{V} + \frac{N_A\ u}{2}\quad\frac{n_2}{V}\quad{}^{2}$$

但是， $n_2/\ V = c/\ M$**，因此将上式代入式** 3 - 71)

$$\Pi = RT\quad\frac{c}{M} + \frac{N_A\ u}{2}\quad\frac{c}{M}\quad{}^{2} \qquad (3-78)$$

$$\frac{\Pi}{c} = RT\quad\frac{1}{M} + \frac{N_A\ u}{2M^2}\ c \qquad (3-78')$$

这样，我们得到了渗透压在稀溶液模型中的表达式。同式 3 - 74)　　　　　　　3 - 59)
(3 - 56) **两式，得**

$$A_2 = \frac{N_A\ u}{2M^2} = \frac{\text{瑏}^2}{V_1}\psi_1\quad 1 - \frac{\Theta}{T}\quad F\quad J\xi^3$$

可见 A_2 **同排斥体积有关，良溶剂中，** $\theta < T$**，** $u > 0$**，** A_2 **为正。在** Θ **状态下，** $u = 0$**，** $A_2 = 0$**，式** 3 - 78)　　　van t Hoff **方程。**

比较　　　　　　　　　　　　　u **和** χ_1 **的关系：**

$$u = \frac{2M^2\quad\frac{1}{2} - \chi_1}{N_A\text{瑏}_1\ \rho_p^2} \qquad (3-79)$$

由以上讨论可知，通过对高分子溶液渗透压的研究，可以测定化学位和高分子的分子量以及获得高分子与溶剂相互作用的有关信息。在一定温度下测试渗透压，如果 Viral **展开式**

(3 - 74)第三项及以后高次项可忽略，则以比浓渗透压对 c 作图应得到一直线，由其在 $c\to 0$ 时的截距可确定分子量，由斜率可确定第二 Virial 系数并由此得到 Flory - Huggins 相互作用参数 χ_1 和排斥体积 u。

在良溶剂中，尤其是在浓度 c 不很低时，(Π/c) 对 c 作图往往不呈线性关系，而是一条向上翘的曲线(图 3 - 7，图 3 - 8)

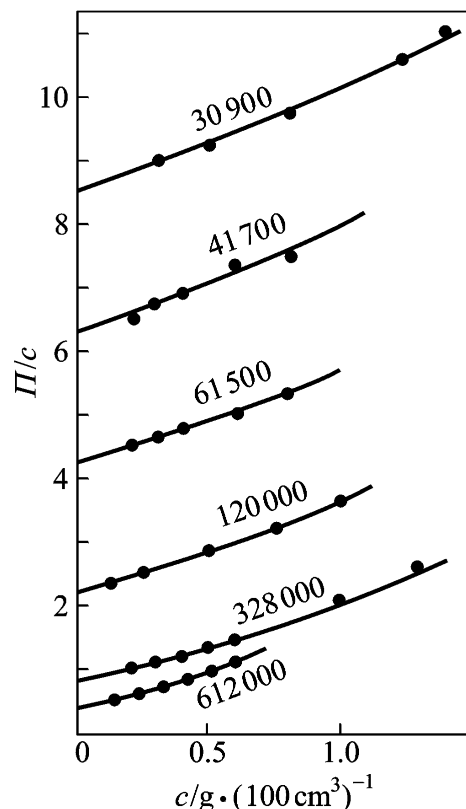
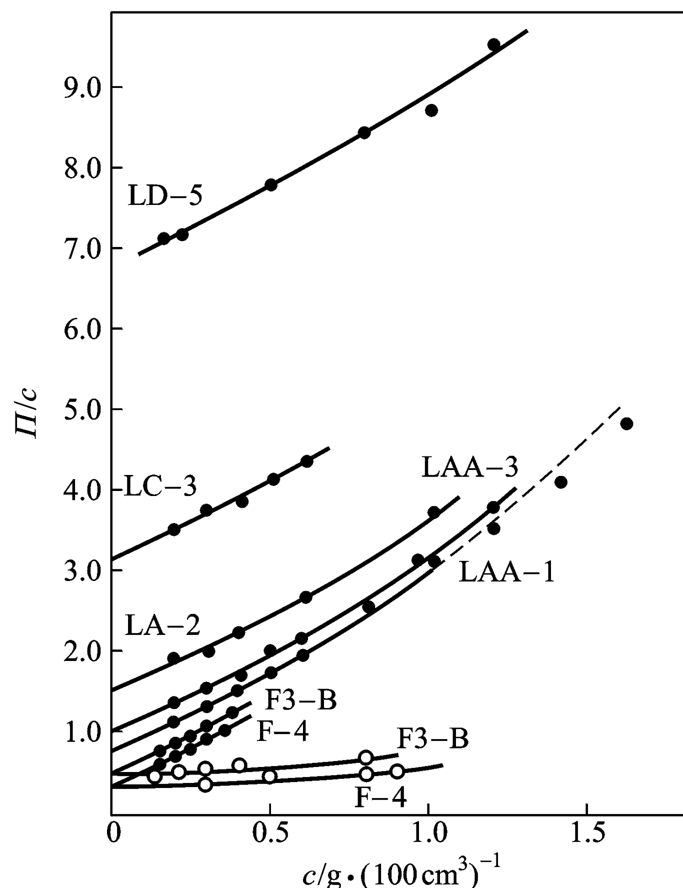


图 3 - 7 聚苯乙烯/甲苯体系的 Π/c 与 c 的关系

(曲线上数字为分子量)



溶剂 ○：苯； ●：环己烷

图 3 - 8 不同分子量的聚异丁烯溶液的 Π/c - c 关系

$$\frac{\Pi}{c} = RT\left(\frac{1}{M} + A_2 c + A_3 c^2\right)$$

$$= \frac{RT}{M}\left(1 + \Gamma_2 c + \Gamma_3 c^2\right) \tag{3 - 80}$$

其中 $\Gamma_2 = A_2 M$，$\Gamma_3 = A_3 M$

如果把稀溶液中的高分子链看成是有一定体积的等效球，理论上可证明 Γ_3 同 Γ_2 有关，随 Γ_2 的减小而迅速减小，两者之间成立以下关系：

$$\Gamma_3 = g\Gamma_2^2 \tag{3 - 81}$$

g 可近似地看成一个常数。

于是有

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M}\left(1 + \Gamma_2 c + g\Gamma_2^2 c^2\right) \tag{3 - 82}$$

对多种不同体系的渗透压数据研究表明 $g = 0.25$ 时理论同实验符合得很好。图 3 - 7 和

3 - 8中所示曲线就是令 $g = 0.25$ 再由式(3 - 82)

为了处理数据方便，$g = 0.25$ 时式(3 - 82)

$$\left(\frac{\Pi}{c}\right)^{1/2} = \left(\frac{RT}{M}\right)^{1/2}\left[1 + (\Gamma_2/2)c\right] \qquad (3-82')$$

以$(\Pi/c)^{1/2}$对 c 作图，将呈线性关系，其截距为 $(RT/M)^{1/2}$，斜率为 $(RT/M)^{1/2}\cdot(\Gamma_2/2)$ 从而可求出分子量和第二 Virial 系数。图 3 - 9 所示为利用式

的结果。

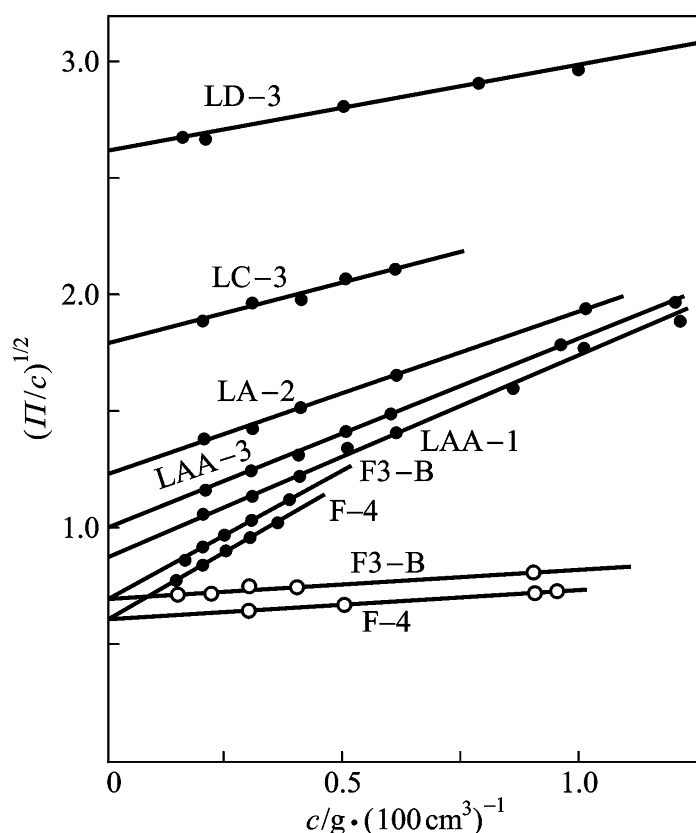


图 3 - 9　图 3 - 8 所示各体系的 $(\Pi/c)^{1/2}$ - c的关系

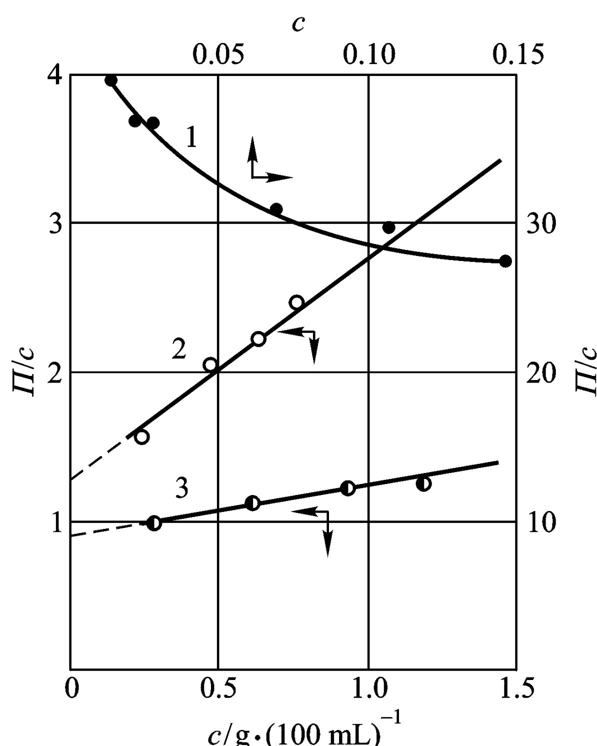
对于多分散试样，渗透压法所测分子量为数均分子量，可根据平均分子量的统计意义由以下推导证明：

$$\Pi_{c\to 0} = RT\sum_{(i)}\frac{c_i}{M_i} = RTc\frac{\sum_{(i)}\frac{c_i}{M_i}}{\sum_{(i)}c_i} = RTc\sum_{(i)}\frac{W_i}{M_i} = \frac{RTc}{\langle M\rangle_n} \qquad (3-83)$$

渗透压法测定分子量的测试精度同试样的分子量大小有关。当分子量太大时，Π 的数值很小，不易测准；当分子量太小时，低分子量的溶质会穿过半透膜向纯溶剂池扩散而使结果不可靠。一般要求分子量在 1×10^4 至 1.5×10^6 范围之内。

聚电解质的分子链上含有可解离基团，在溶液中分子链上带有同性电荷的基团之间有很强的静电相斥作用，增加了排斥体积，因此聚电解质溶液的渗透压将因离子化效应而大幅度增加。图 3 - 10 给出了聚 4 - 乙烯吡啶正丁基溴季铵盐的乙醇溶液和聚 4 - 乙烯吡啶的乙醇溶液的比浓渗透压同浓度的关系。前者因为很大的解离度而具有相当高的渗透压数值，且出现比浓渗透压 Π/c 随c增加而降低的“反常”现象；后者因不解离，Π/c 较小，同 c 呈线性关系。当聚 4 - 乙烯吡啶正丁基溴季铵盐的乙醇溶液中加入一定量溴化锂后，由于抗衡离子的屏蔽作

用，渗透压明显下降，呈普通高分子溶液的渗透压行为。



1：聚 4 - 乙烯吡啶正丁基溴季铵盐的乙醇溶液

2：聚 4 - 乙烯吡啶的乙醇溶液

3：聚 4 - 乙烯吡啶正丁基溴季铵盐的 0.61mol·L⁻¹溴化锂乙醇溶液

图 3 - 10　Π/ c - c 图

3.3.2　交联高分子的溶胀

交联高分子具有三维网状结构，把它放入溶剂中，将发生溶剂分子向聚合物中的扩散，造成聚合物的体积胀大——溶胀　3 - 11)

发生溶胀的条件同线型高分子的溶解条件相同，其动力主要在于溶剂同聚合物的混合使体系的熵增加。同膜渗透现象类似，当纯溶剂的化学位高于交联聚合物溶剂混合体系——凝胶的化学位时，纯溶剂向凝较中渗透，到凝胶的化学位同纯溶剂的化学位相等时，就达到了溶胀平衡。

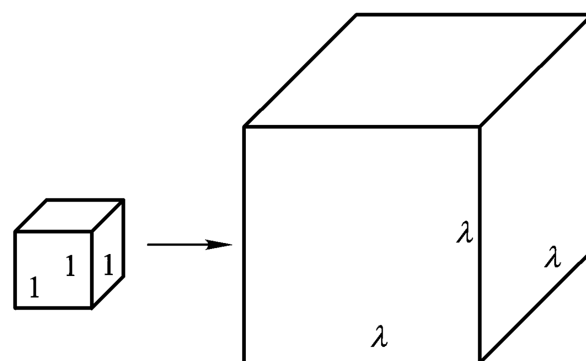


图 3 - 11　交联高聚物的溶胀示意图

溶胀过程中凝胶的自由能变化由两部分组成。一项是高分子同溶剂的混合自由能 ΔG_M，另一项是溶胀过程导致网链扩张所引起的弹性自由能 ΔG_{el}。

根据溶液格子理论，ΔG_M 由式

$$\Delta G_M = RT \quad n_1 \ln \quad _1 + n_2 \ln \quad _2 + x_1 n_1 \quad _2)$$

将在第七章讨论的橡胶弹性理论指出 ΔG_{el} 可表示为下式：

$$\Delta G_{el} = \frac{1}{2} vkT \quad \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \qquad (3 - 84)$$

式中 v 表示交联体系的网链数，λ 为溶胀前后线性尺寸的比值

对于各向同性的交联体系，在三维方向上均匀溶胀，因此

$$\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z \qquad (3-85)$$

考虑溶胀前一单位体积的交联聚合物(“干”凝胶) 1，溶胀后各边长度为 λ，体积为 λ^3，这时高分子所占的体积分数应为溶胀前后的体积之比，即

$$_2 = \frac{1}{\lambda^3} \qquad (3-86)$$

将式 3-85) 3-86) 3-84)

$$\Delta G_{el} = \frac{3}{2} vkT \quad _2^{-2/3} - 1 \quad = \frac{2\rho_p RT}{2M_c} \quad _2^{-2/3} - 1 \qquad (3-87)$$

式中 M_c 为网链的数均分子量，ρ_p 为聚合物密度。

溶胀过程的自由能增量为两部分之和

$$\Delta G = \Delta G_M + \Delta G_{el}$$

溶胀平衡时，$\Delta\mu_1 = 0$，即

$$\Delta\mu_1 = \frac{\Delta G_M}{n_1}\bigg|_{T,P,n_2} + \frac{\Delta G_{el}}{n_1}\bigg|_{T,P,n_2} = 0 \qquad (3-88)$$

我们已经得到

$$\frac{\Delta G_M}{n_1}\bigg|_{T,P,n_2} = RT[\ln(1 - \ _2) + (1 - 1/\ x) \ _2 + \chi_1 \ _2^2]$$

交联结构的整块材料是一个大分子，$x\rightarrow\infty$，这时有

$$\frac{\Delta G_M}{n_1}\bigg|_{T,P,n_2} = RT[\ln(1 - \ _2) + \ _2 + \chi_1 \ _2^2] \qquad (3-89)$$

对于交联高分子溶胀体系

$$_2 = \frac{V_0}{V_0 + n_1\text{瑢}_1}$$

式中 V_0 为溶胀前聚合物的体积，瑢_1 为溶剂的偏摩尔体积。

对于单位体积的聚合物，$V_0 = 1$，$_2 = [1 + n_1\text{瑢}_1]^{-1}$。结合式 3-87)

$$\frac{\Delta G_{el}}{n_1}\bigg|_{T,P,n_2} = \frac{}{n_1}\ \frac{3\rho_p RT}{2M_c}[(1 + n_1\text{瑢}_1)^{2/3} - 1] \ = \frac{\rho_p RT}{M_c}\ _2^{1/3}\text{瑢}_1 \qquad (3-90)$$

将式 3-89) 3-90) 3-88)

$$\ln(1 - \ _2) + \ _2 + \chi_1 \ _2^2 + \frac{\rho_p\text{瑢}_1}{M_c}\ _2^{1/3} = 0 \qquad (3-91)$$

在溶胀实验中，常用的参数是溶胀比 Q，它定义为溶胀凝胶体积与未溶胀干凝胶体积的比值。显然 Q 与 $_2$ 互为倒数。在交联密度不很高 $M_c \geq 1\ 000$)
大，即 $_2$ 很小，把式 3-91) $\ln(1 - \ _2)$ 对 $_2$ 展开,略去高次项,得

$$\frac{M_c}{\rho_p\text{瑢}_1}\ \frac{1}{2} - \chi_1 \ = Q^{5/3} \qquad (3-92)$$

方程 3-91) 3-92) $_2$(或 Q) χ_1 和 M_c。通过溶胀比的测定，在已知网链分子量的前提下，可计算聚合物和溶剂的相互作用参数。如果已用其他方法测定了聚

合物/溶剂的相互作用参数χ_1，则可由溶胀比计算网络链的平均分子量。就是说，溶胀实验既是一种研究高分子溶液热力学性质的方法，又是一种评价交联高分子结构的手段。

聚电解质凝胶分子链上含有可解离基团，在溶胀过程中，不仅有溶剂的扩散，还有可游动的小分子离子的扩散。在这种情况下，溶胀平衡将受体系离子化程度影响。理论上，聚电解质凝胶体系的溶胀平衡可用下式描述:

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_M + \Delta\mu_{el} + \Delta\mu_i = 0 \tag{3-93}$$

式中$\Delta\mu_i$为电解质效应引起的溶剂化学位变化，是关于聚合物中可解离基团含量、解离度及溶剂离子强度的函数，而$\Delta\mu_M$和$\Delta\mu_{el}$已分别由式

随着溶剂同高分子相互作用的减弱（χ_1增加）　　　　Q随之降低。溶胀平衡方程对此给出了定量描述。某些基团间存在较强的相互作用的凝胶体系，即使溶剂同高分子相互作用的减弱到Θ条件以下，仍有相当高的溶胀比，至χ_1增加到某一临界值，溶胀比骤然下降，凝胶体积发生不连续收缩。反之亦然，溶胀比较低的凝胶，当χ_1减小到某一临界值时，体积发生不连续胀大。这种现象称为体积相转变。Tanaka 基于式　　　　f个电荷的溶胀平衡体系的χ_1同溶胀比的关系　3-12）　　　　f大于0.659时，χ_1增加到某一临界值即发生体积相转变，f越大，溶胀比突变幅度越大。图3-13和图3-14分别为溶剂组成

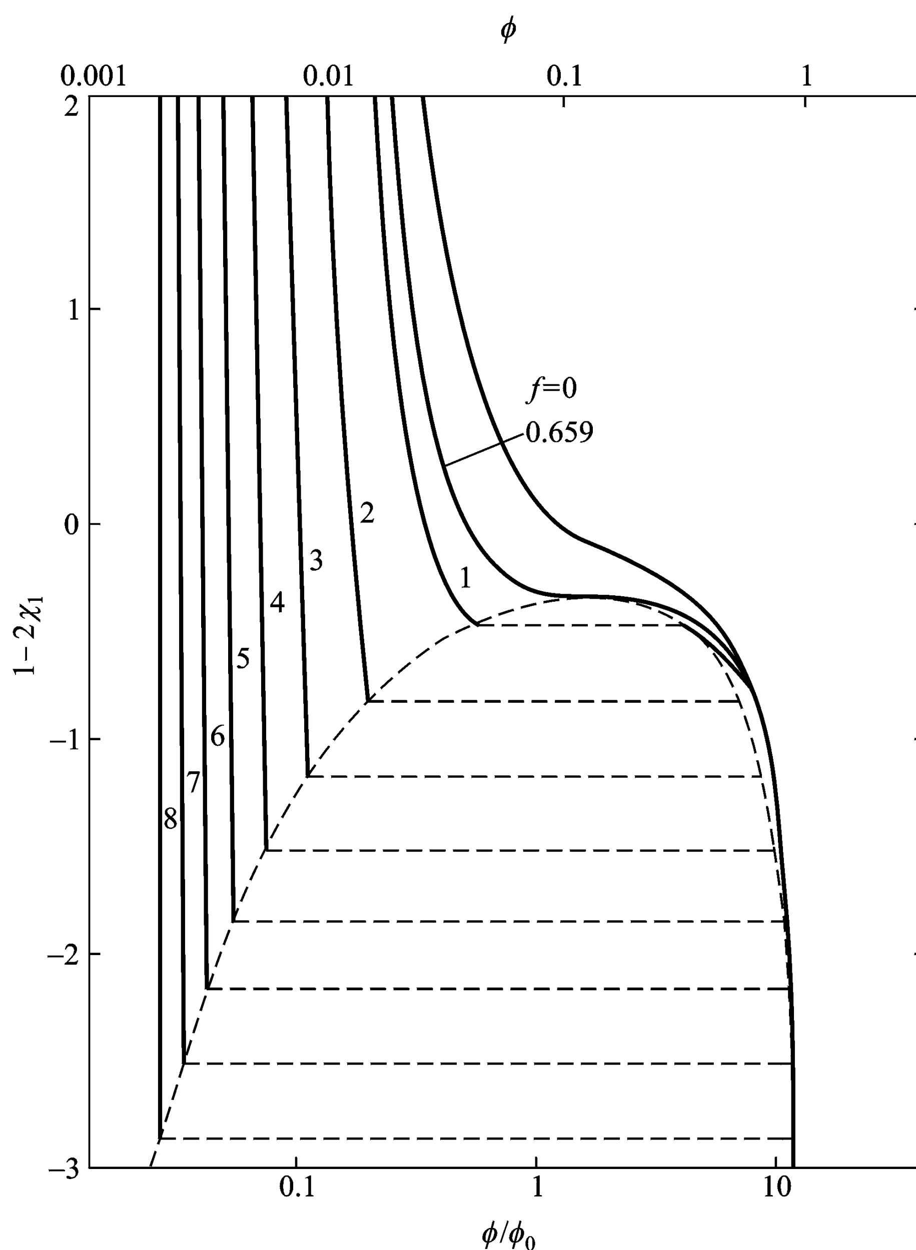
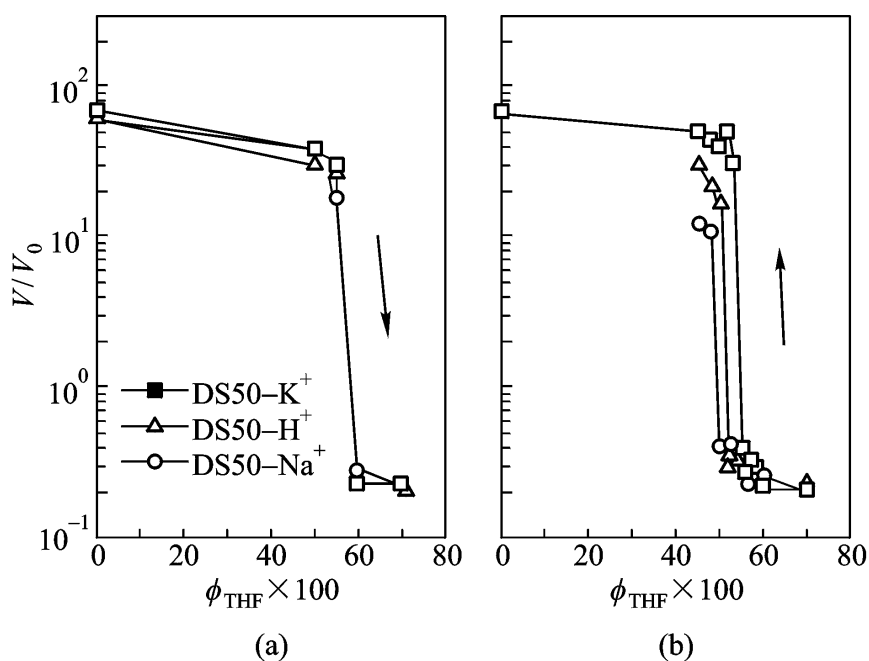


图3-12　聚电解质凝胶的Flory理论溶胀曲线

和温度变化引发体积相转变的实例。



(DS50:2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸/ N,N-二甲基丙烯酰胺/ N,N'-亚甲基双丙烯酰胺共聚物凝胶)

图 3-13 不同反离子的磺酸基凝胶 DS50 在 DMSO/ THF 混合溶剂中的收缩曲线

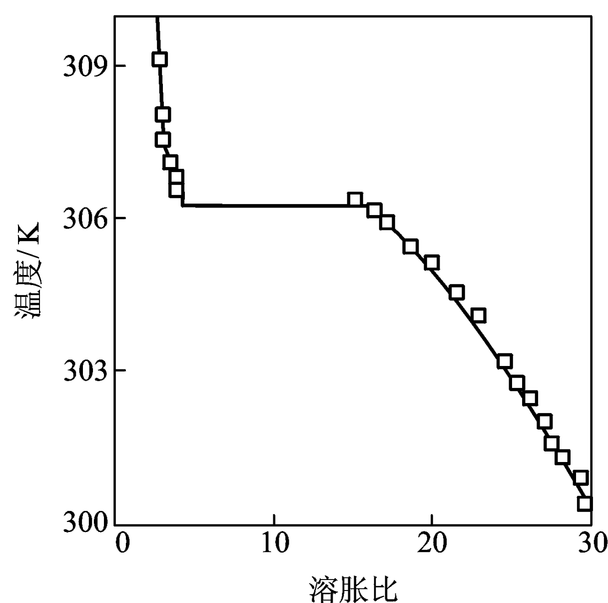


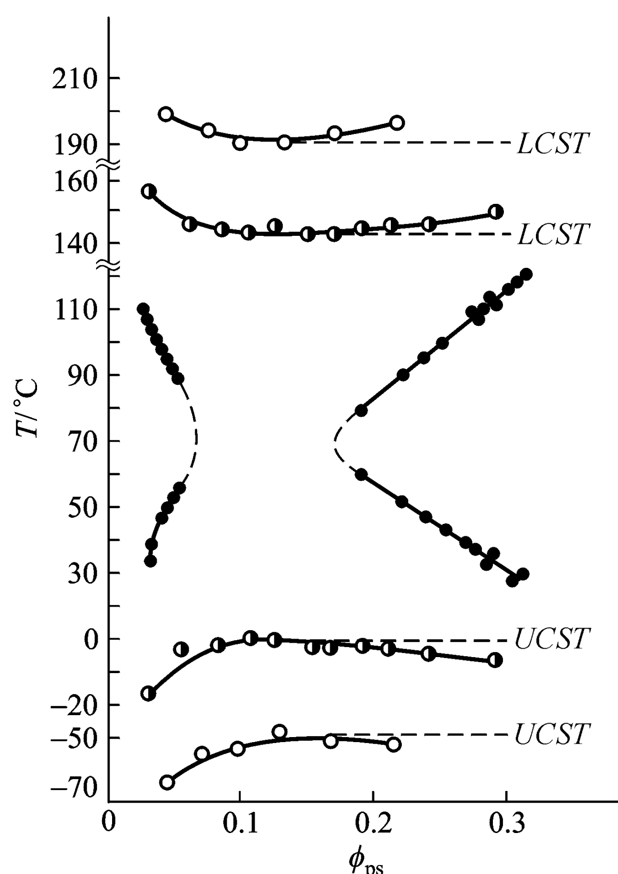
图 3-14 聚 N-异丙基丙烯酰胺胶溶胀比与温度关系及计算曲线

3.3.3 相分离

1. 聚合物/ 溶剂体系

高分子溶液作为由聚合物和溶剂所组成的二元体系，在一定条件下可分为两相。一相为含聚合物较少的“稀相”，另一相为含聚合物较多的“浓相”。这种现象称为相分离。对于聚合物和溶剂确定的体系，相分离发生与否同温度有关。将聚合物溶液体系的温度降低到某一特定的温度以下或提高到某一特定的温度以上，就有可能出现相分离现象。前一温度称为高临界溶解

温度 *UCST*)　　　　*LCST*)　　　　*UCST* 比 *LCST* 低，也有的体系 *UCST* 比 *LCST* 高。图 3 - 15 和图 3 - 16 分别给出了两种聚合物/ 溶剂体系的相分离情况。有关低临界溶解温度及其相分离情况需要更复杂的热力学理论。这里我们仅以格子模型为基础介绍高临界溶解温度的临界条件和聚合物在两相中的分配问题。



○，◐，●指分子量分别为 4 800，10 300，19 800

图 3 - 15　聚苯乙烯在丙酮中的沉淀温度与溶质体积分数的关系图

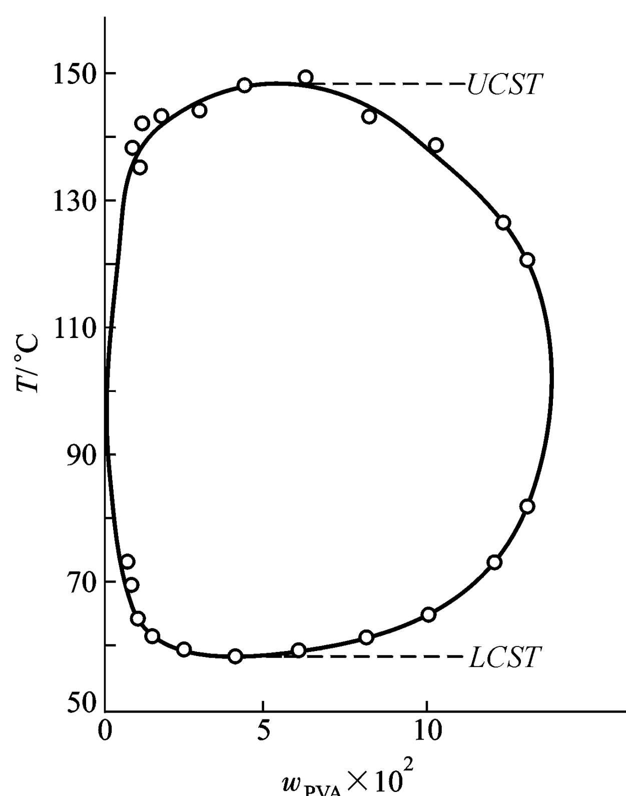


图 3 - 16　　　$_{93}$(醋酸乙烯)$_7$ 的共聚物在水中的沉淀温度与溶质的质量分数的关系图

(M_n = 140 000/ g·mol^{-1})

由热力学分析我们知道，聚合物在溶剂中溶解的必要条件是混合自由能 $\Delta G_M < 0$。但是，在 $\Delta G_M < 0$ 的条件下，聚合物和溶剂是否在任何比例下都能互溶成均匀的一相呢？我们由 ΔG_M 同 $_2$ 的关系曲线来分析这一问题。如果体系的总体积为 V，格子的摩尔体积为 V_u，则有

$$_1 = \frac{n_1 V_u}{V}$$

$$_2 = \frac{n_2 x V_u}{V}$$

代入式 3 - 25)

$$\Delta G_M = \frac{RTV}{V_u}[(1- \ _2)\ln(1- \ _2)+\frac{_2}{x}\ln \ _2+\chi_1 \ _2(1- \ _2)] \tag{3 - 94}$$

如果混合过程放热，$\chi_1 < 0$，$\Delta G_M < 0$。如果溶解过程吸热，$\chi_1 > 0$，此时 ΔG_M 可能大于零，也可能小于零，视 χ_1 的大小而定。因为 $\Delta G_M > 0$ 的过程是不能自发进行的，这里仅讨论 $\Delta G_M < 0$ 的情况。ΔG_M 同 $_2$ 的关系如曲线如图 3 - 17 所示。曲线的形状同 x 和 χ_1 的大小有关。若固定 x 的数值，则当 χ_1 小于某一临界值 χ_{1c} 时，ΔG_M 同 $_2$ 的关系如曲线 *ALF* 所示，曲线有一极小值，整条曲线均向上凹，曲线上的各点具有各不相同的切线，这时在整个区域内因化学

位各不相同，使得不可能有两种不同的浓度状态同时存在。例如 L 点对应于浓度为 $_L$ 的单相态。就是说，这种情况下，聚合物同溶剂以任何比例混合都不发生相分离。当 χ_1 大于某一临界值 χ_{1c} 时，ΔG_M 同 $_2$ 的关系如曲线 $ABCDEF$ 所示，随 $_2$ 的变化出现两个极小值、一个极大值和两个拐点，曲线 ABC 和 DEF 呈现上凹而 CD 则下凹。B 和 E 两点有一共同切线，因此浓度为 $_B$ 和 $_E$ 的两种状态具有同样的化学位，可共同存在。具体地说，曲线上凹的 AB 和 EF 两段所对应的状态为单相态；BC 和 DE 两段所对应的状态为亚稳态，有时可以实现；而处于曲线下凹的 CD 段所对应的状态不稳定，要分离成浓度分别为 $_B$ 和 $_E$ 的两相。

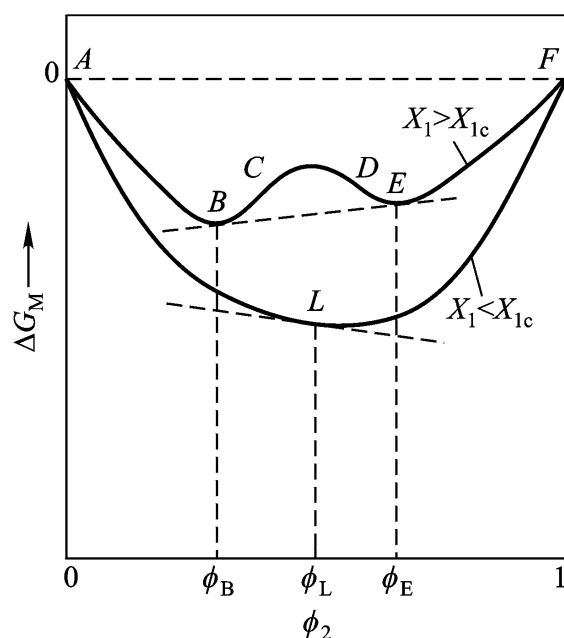


图 3 - 17　ΔG_M 与 $_2$ 的关系示意图

BE 段的长度随 χ_1 的减小而缩短，至临界状态的条件是极值和拐点趋于一点，此时式 3 - 94)
阶导数为零:

$$\frac{^2\Delta G_M}{^2_2} = 0; \quad \frac{^3\Delta G_M}{^3_2} = 0 \qquad (3 - 95)$$

由式 3 - 95)

$$\frac{1}{1- {}_{2c}} + \frac{1}{x {}_{2c}} - 2\chi_{1c} = 0$$

$$\frac{1}{(1- {}_{2c})^2} - \frac{1}{x {}^2_{2c}} = 0$$

解得

$$_{2c} = \frac{1}{1+ \quad x} \qquad (3 - 96)$$

$$\chi_{1c} = \frac{1}{2x}(1+ \quad x)^2 \qquad (3 - 97)$$

这里下标 c 表示临界状态。

因为高分子的聚合度通常很大，因此出现相分离的起始浓度一般很小。　χ_{1c} 稍大于 0.5，即在 Θ 状态下体系不发生分相。当 x m 1 时上两式可近似为

$$_{2c} = \frac{1}{\quad x} \qquad (3 - 96')$$

$$\chi_{2c} = \frac{1}{2} + \frac{1}{\quad x} \qquad (3 - 97')$$

因为 dπ/ d　不等于零，所以上述关于 $_{2c}$ 和 χ_{1c} 的表达式也可令 $\Delta\mu_1$ 或 $\Delta\mu_2$ 对 $_2$ 的一阶和二阶导数为零导出。

在稀溶液理论中定义

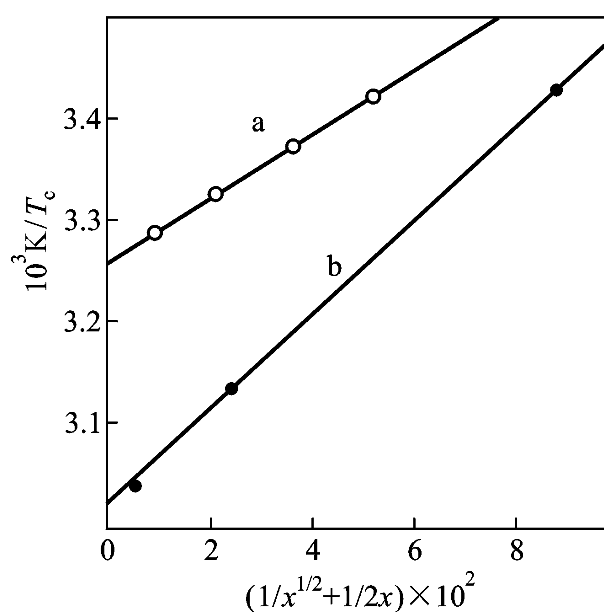
$$\chi_1 - \frac{1}{2} = \psi_1 \quad \frac{\Theta}{T} - 1$$

在临界条件下，χ_{1c} 满足式

$$\frac{1}{T_c}=\frac{1}{\Theta}\left[1+\frac{1}{\psi_1}\left(\frac{1}{2x}+\frac{1}{\sqrt{x}}\right)\right] \tag{3-98}$$

以 $1/T_c$ 对 $\frac{1}{2x}+\frac{1}{\sqrt{x}}$ 作图，应为一直线　3 - 18)　$x\to\infty$时的截距为 $1/\Theta$，进而可由斜率计算 ψ_1。

聚合物的分子量通常具有多分散性。因此，确切地说，聚合物/溶剂体系乃是多元体系，只有把不同分子量的聚合物看成是一个组分，才能作为准二元体系处理。在相分离过程中　3 - 96)　3 - 97)　相条件。就是说，多分散性聚合物溶液的相分离体系其浓相中的聚合物将有较高的平均分子量。下面我们讨论链段数为 x 的高分子在两相中的分配情况。已经导出



a：聚苯乙烯/环己烷；b：聚异丁烯/二异丁酮

图 3 - 18　$\frac{1}{T_c}$ - $\left(\frac{1}{2x}+\frac{1}{\sqrt{x}}\right)$ 图

$$\Delta\mu_1 = RT\left[\ln\phi_1+\left(1-\frac{1}{\langle x\rangle_n}\right)\phi_2+\chi_1\phi_2^2\right]$$

$$\Delta\mu_x = RT\left[\ln\phi_x+(x-1)+\left(1-\frac{1}{\langle x\rangle_n}\right)x\phi_2+\chi_1 x\phi_1^2\right]$$

分别以上标“ ′”和“ ″”表示稀相和浓相，在相平衡条件下有

$$\Delta\mu_1' = \Delta\mu_1''$$
$$\Delta\mu_{x1}' = \Delta\mu_x''$$

即

$$\ln\phi_1'+\left(1-\frac{1}{\langle x\rangle_n'}\right)\phi_2'+\chi_1\phi_2'^2=\ln\phi_1''+\left(1-\frac{1}{\langle x\rangle_n''}\right)\phi_2''+\chi_1\phi_2''^2$$

或

$$\ln\frac{\phi_1''}{\phi_1'}=\left(1-\frac{1}{\langle x\rangle_n'}\right)\phi_2'-\left(1-\frac{1}{\langle x\rangle_n''}\right)\phi_2''+\chi_1(\phi_2'^2-\phi_2''^2) \tag{3-99}$$

$$\ln\phi_x'+\left(1-\frac{1}{\langle x\rangle_n'}\right)x\phi_2'+\chi_1 x\phi_1'^2=\ln\phi_x''+\left(1-\frac{1}{\langle x\rangle_n''}\right)x\phi_2''+\chi_1 x\phi_1''^2$$

或

$$\ln\frac{\phi_x''}{\phi_x'}=x\left[\left(1-\frac{1}{\langle x\rangle_n'}\right)\phi_2'-\left(1-\frac{1}{\langle x\rangle_n''}\right)\phi_2''+\chi_1(\phi_1'^2-\phi_1''^2)\right] \tag{3-100}$$

联立 3 - 99)　3 - 100)

$$\ln\frac{\phi_x''}{\phi_x'}=x\left[2\chi_1(\phi_1'^2-\phi_1''^2)+\ln\frac{\phi_1''}{\phi_1'}\right] \tag{3-101}$$

定义

$$\sigma = 2\chi_1(\phi_1'^2 - \phi_1''^2) + \ln\frac{\phi_1''}{\phi_1'} \tag{3-102}$$

则

$$\ln\frac{\phi_x''}{\phi_x'} = e^{\sigma x} \tag{3-103}$$

即聚合物物种在浓相和稀相的浓度比随其分子量的增大而呈指数上升。以 V''和 V'分别表示浓相和稀相的体积，其比值以 R 表示，则聚合物在两相的质量比为

$$\frac{W_x''}{W_x'} = \frac{\phi_x''V''}{\phi_x'V'} = Re^{\sigma x}$$

质量分数为

$$f_x'' = \frac{Re^{\sigma x}}{1 + Re^{\sigma x}}$$

$$f_x' = \frac{1}{1 + Re^{\sigma x}} \tag{3-104}$$

在恒定的温度下，把沉淀剂加入到高分子溶液中，也会导致相分离现象。在高分子/ 溶剂/ 沉淀剂三元体系中两相平衡的条件为

$$\Delta\mu_{11}' = \Delta\mu_{11}'' \qquad \Delta\mu_{12}' = \Delta\mu_{12}'' \qquad \Delta\mu_2' = \Delta\mu_2''$$

这里脚标“11”和“12”分别表示溶剂和沉淀剂。这种三元体系的相分离规律比较复杂。有人做了聚甲基丙烯酸甲酯/ 丙酮/ 甲醇体系的分相实验，表明聚合物在浓相和稀相的质量比与分子链长有以下关系:

$$\frac{W_x''}{W_x'} = Qe^{\sigma x} \tag{3-105}$$

这里 Q 为一参数，不等于两相体积之比 R。

2. 聚合物的沉淀分级

降低高分子溶液的温度或在高分子溶液中加入非溶剂(沉淀剂)　　Huggins 参数升高。χ_1 至某一临界值时，继续加入沉淀剂或降低温度将导致高分子溶液的相分离。分子量越大越首先达到临界点，因此分子量大的组分倾向于在浓相富集。高分子组分在两相中的分配比率已由式 3-104)　3-105)

由于分子量大小不同的组分在相分离时进行非等比例的分配，因此可用逐步沉淀的方法使聚合物分级。具体步骤如图 3-19 所示，在高分子稀溶液中加入一定量的沉淀剂或降低到一定温度使之分成两相，在恒温下待其达到平衡后，分出浓相，取得第一级分。再在稀相中加入一定量的沉淀剂或使其进一步降温，它将再分相，平衡后分出浓相——第二级分。依次

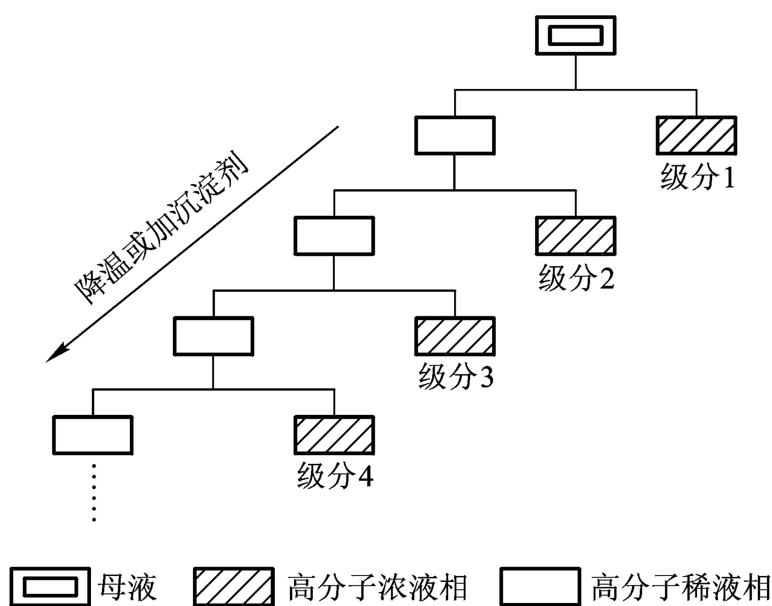


图 3-19　逐步沉淀分级法操作过程顺序图

进行下去，可分出一系列平均分子量不同的级分。所分出的级分还可进一步分级得到若干个子级分。

此外，也可用逐步溶解的方法对聚合物进行分级处理。与沉淀过程相反，先把聚合物试样涂布于载体
用含沉淀剂较多的提洗液，使分子量较低的组分溶解富集，逐渐减少沉淀剂的比例依次进行抽提，即得到一系列平均分子量不同的各个级分。

测定所得各级分的聚合物平均分子量及其质量，根据总质量计算出其质量分数，把这些数按平均分子量的大小顺序对应于其质量分数列成表格，它粗略地反映了高分子试样的分子量分布的情况。显然，所分级分越多，级分的分子量分布越窄，就同真实情况越接近。但是，级分数总是有限的，级分的分子量不但是多分散的，而且彼此之间的分布宽度也各不相同，级分之间的分子量还有相互交叠，所以分级得到的原始数据并不就是试样的真正微分分布。在实验工作中，要把原始数据进行适当处理后方能获得较合理的分子量分布曲线。最基本的数据处理方法是函数法。常用董履和函数处理分级数据。将董履和函数的积分形式 2 - 14)

$$\lg \lg \frac{1}{1 - I(M)} = \lg \frac{Y}{2.303} + Z \lg M$$

满足董氏分布的试样，以$\lg\{\lg[1 - I(M)]^{-1}\}$ $\lg M$ 作图，应得一直线。参数 Y 和 Z 可由直线截距和斜率确定，从而得到描述试样分子量分布的函数。但是，聚合物的分子量分布并不总能由经验函数合理描述。例如用董履和函数对分级数据做线性化处理，有时会得到斜率不同的两条直线。这时分子量分布就难以用经验函数描述。精确的方法应该是确定每个级分的分子量分布，把各级分的分布叠加起来表示高分子试样的分子量分布 3 - 20)
子量分布满足某一经验函数，确定各级分的待定参数后即可确定试样的分子量分布。实验证明，各级分的分子量分布一般满足董履和函数，两个待定参数需要两个独立的物理量来确定，比如测定了级分 i 的数均分子量和重均分子量 $M_i\rangle_n$ 和 $\langle M_i\rangle_w$，那么参数 Y_i 和 Z_i 可由下式求得

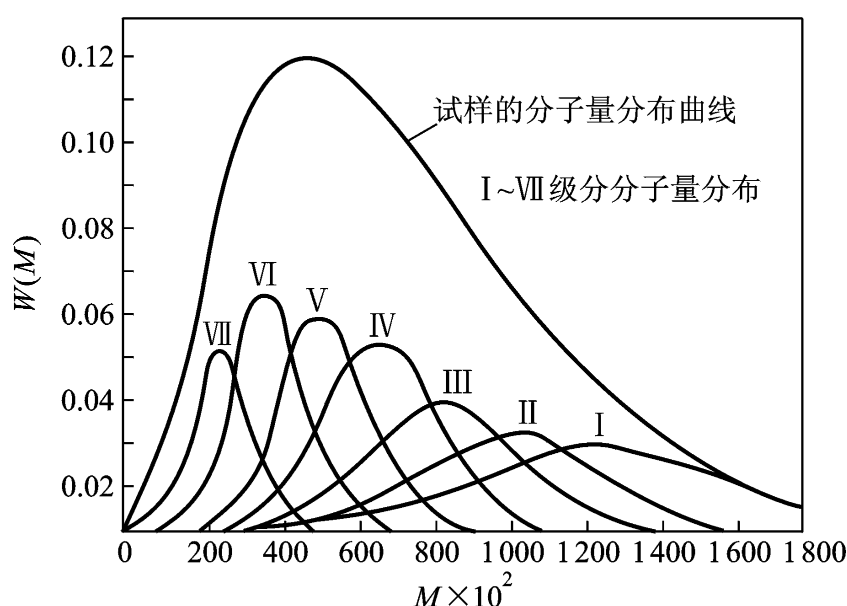


图 3 - 20 聚合物的分子量分布曲线

$$\Gamma\left(1+\frac{1}{Z_i}\right)^{2}=\frac{\langle M_i\rangle_w}{\langle M_i\rangle_n} \qquad (3-106)$$

$$Y_i^{2/Z_i}=\langle M_i\rangle_n\langle M_i\rangle_w \qquad (3-107)$$

这样将使分子量测试工作成倍地增加。为了方便，常附加一定的限制条件做近似简化。另外，对所有级分的分子量分布进行叠加势必造成计算工作十分繁杂，微机的应用可望使之得到改善。

3. 聚合物/ 聚合物体系

关于两种聚合物混合体系，如果把一种聚合物看成是另一种聚合物的溶剂，那么两者之间的相容性可用溶液热力学理论进行分析。这种情况下，一个“溶剂”分子不再是占一个格子，而是占 x 个相邻的格子。设 A，B 两种聚合物分子分别含有 x_A 和 x_B 个链段，根据格子模型，它们混合时热力学函数表示为

$$\Delta S_M=-R[n_A\ln {}_{A}+n_B\ln {}_{B}]$$

$$\Delta H_M=RT\chi_1 x_A n_A {}_{B}=RT\chi_1 x_B n_B {}_{A}$$

$$\Delta G_M=RT(n_A\ln {}_{A}+n_B\ln {}_{B}+\chi_1 x_A n_A {}_{B}) \qquad (3-108)$$

仍以 V 和 V_u 分别表示体系的总体积和每摩尔链段的体积，则混合自由能可表示为

$$\Delta G_M=\frac{RTV}{V_u}\left(\frac{{}_{A}}{x_A}\ln {}_{A}+\frac{{}_{B}}{x_B}\ln {}_{B}+\chi_1 {}_{A} {}_{B}\right) \qquad (3-109)$$

两种聚合物混合多是吸热过程，而 x_A 和 x_B 是很大的数，因此 ΔG_M 一般为正值。这时聚合物共混体系为热力学不相容体系。对于某些有特殊相互作用的共混体系，ΔG_M 可小于零。此 ΔG_M 同 ${}_{A}$ 或 ${}_{B}$ 有类似于图 3 - 17 所示的关系。存在一个临界值 χ_{1c}。当 χ_1 小于 χ_{1c} 时，两种聚合物可按任意比例混溶；当 χ_1 大于 χ_{1c} 时，体系分为两相，聚合物在两相中呈不同的浓度。根据式 G_M 对 ${}_{A}$ 或 ${}_{B}$ 求二阶和三阶导数，令其值为零，求得临界条件为

$${}_{Ac}=\frac{x_B^{1/2}}{x_A^{1/2}+x_B^{1/2}}$$

$${}_{Bc}=\frac{x_A^{1/2}}{x_A^{1/2}+x_B^{1/2}} \qquad (3-110)$$

$$\chi_{1c}=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{x_A^{1/2}}+\frac{1}{x_B^{1/2}}\right)^{2} \qquad (3-111)$$

因为 x 很大，所以只有 χ_1 特别小的共混体系才能满足热力学相容条件。χ_{1c} 是温度的函数，定性地说，它在某一温度下出现极小值，随温度的升高或降低都可能使 χ_{1c} 增大。因此热力学相容体系有一定的温度范围，它规定了聚合物溶混体系的低临界溶混温度和高临界溶混温度。图 3 - 21 和图 3 - 22 给出了两种高分子溶混体系的相分离实例。

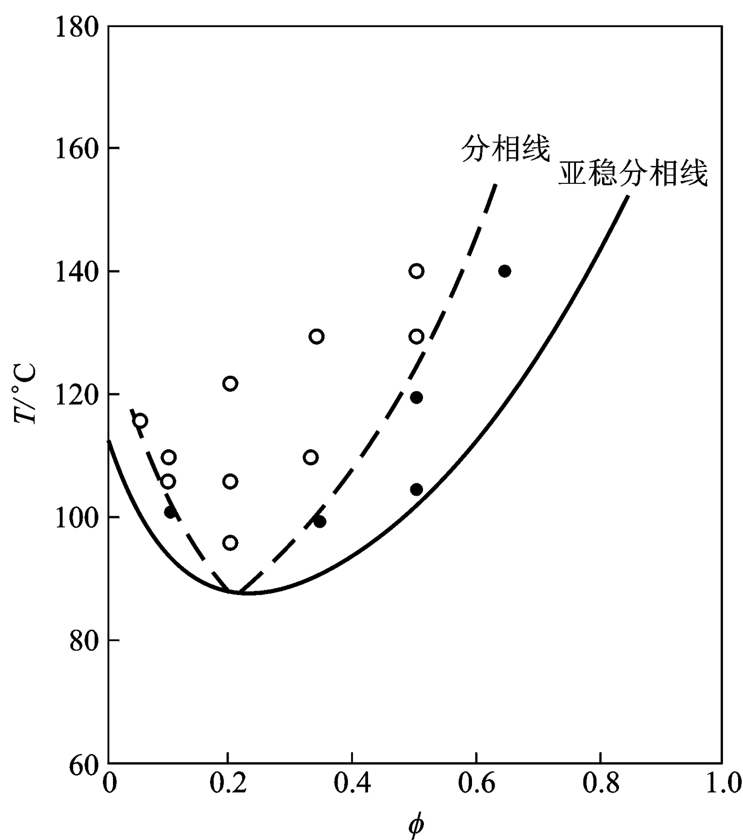


图3-21　聚苯乙烯-聚甲基乙烯基醚混合物经显微镜观察到的相分离

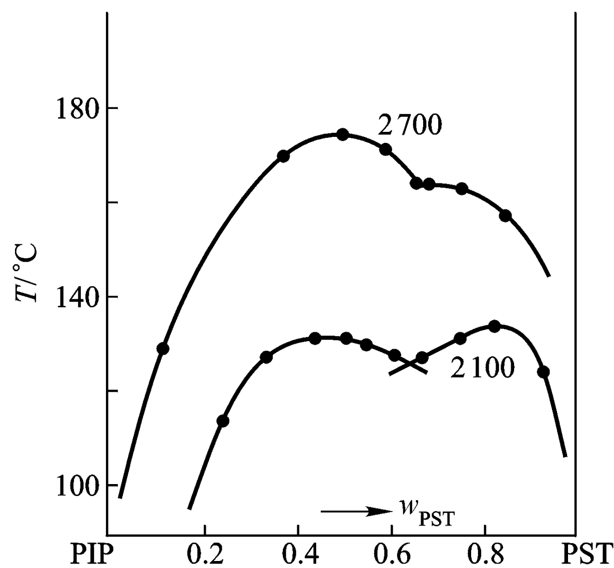


图3-22　聚异戊二烯　M_n = 2 700) - 聚苯乙烯 (PST, M_n 如图所示)

(w_{PST}表示聚苯乙烯的质量分数)

第四节　稀溶液中的摩擦与散射性质

在稀溶液中，高分子线团以“链段云”的形式悬浮在介质溶剂中。由于高分子同溶剂的相互作用，高分子可能有不同的构象和不同的分子尺寸，高分子线团在溶液中迁移时还将携带一部分溶剂同其一起运动。溶剂化的高分子线团尺寸远比小分子溶剂的尺寸大得多，因此可把溶剂视为“连续”介质，把高分子稀溶液视为链段云分散在连续介质中的悬浮体系。高分子线团

与周围介质的摩擦性质及其散射性质同线团的构象、大小、溶剂化作用等许多因素有关，可由此考察高分子链结构及其同环境的关系。

上述高分子稀溶液模型同胶体体系相当，因此，只需把高分子的分子量换成胶体粒子的摩尔质量，本节内容也可以适用于胶体。

3.4.1　摩擦系数

连续介质的稳定流动可用牛顿流动定律描述。如图 3 - 23 所示，我们可把流动着的液体分成若干薄层，相邻两层因运动速度不同而产生摩擦，单位面积的摩擦力称为切应力 σ，之所以称为切应力是因为速度梯度不为零从而 $\mathrm{d}x/\mathrm{d}y$ 不为零而发生剪切作用。根据牛顿定律，切应力正比于速度梯度 $\mathrm{d}v_x/\mathrm{d}y$ 或切变速率 $\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}t$:

$$\sigma = \eta_0 \frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}y} = \eta_0 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right) = \eta_0 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}y}\right) = \eta_0 \frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}t} \tag{3 - 112}$$

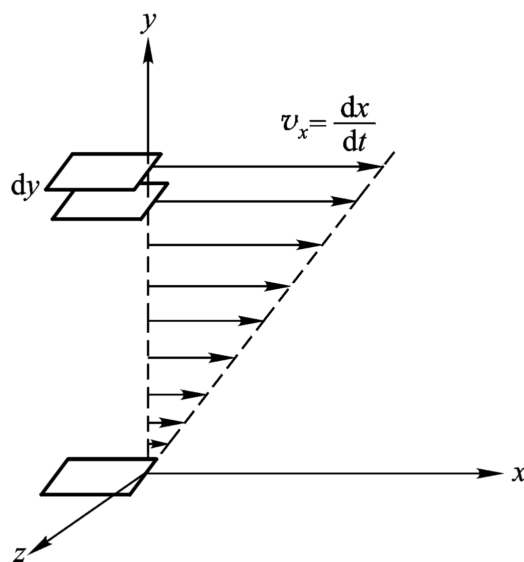


图 3 - 23　层流流动示意图

比例系数 η_0 称为流体的黏度，γ 称为剪切应变。

考虑悬浮于牛顿流体中一个刚性球的平移运动，它所受到的摩擦阻力同粒子与周围介质的相对速度 u
排斥体积混淆)

$$F = fu \tag{3 - 113}$$

比例系数 f 称为摩擦系数。在国际单位制中，摩擦系数的量纲为牛顿·秒/米。远离器壁的球形粒子的摩擦系数为

$$f_{球} = 6\pi\eta_0 R_s \tag{3 - 114}$$

式中 R_s 为球半径。

上式首先由 Stocks 导出，因此把这一关系称为 Stocks 定律。实验表明 Stocks 定律适用于球粒相对速度小于 $\eta_0/2R_s\rho$ 的情况，这里 ρ 为介质的密度。我们所考虑的悬浮体系通常均可由 Stocks 定律描述。

高分子柔性链在溶液中呈线团状，线团尺寸同高分子的化学结构及高分子同溶剂的相互作用有关。一种简单的模型是把高分子线团同溶剂的摩擦性质看成是一个半径为 R_h 的流体力学等效球同溶剂的作用，摩擦系数由半径为 R_h 的刚球的 Stocks 关系给出。由于线链状分子的高度不规则性以及溶剂化作用，显然流体力学等效球的体积要比聚合物分子的实占体积大得多。直觉上可认为 R_h 正比于高分子线团的均方根回转半径 $\langle S^2\rangle^{1/2}$，于是

$$f_{线团} = 6\pi\eta_0 R_h = 6\pi\eta_0 C\langle S^2\rangle^{1/2} \tag{3 - 115}$$

这里 C 为一与溶液体系有关的特征参数。

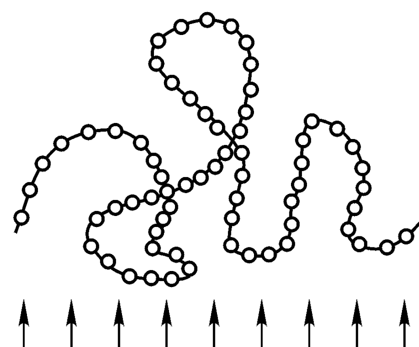


图 3 - 24　珍珠串模型示意图

为了深入讨论高分子柔性链的摩擦性质，把分子链构象及链段与溶剂的相互作用等因素同摩擦性质联系起来，人们提出了“珍珠串”模型(图 3 - 24)
把 x 个均匀的刚性小珠自由连接起来的珍珠串，线的作用限于界

定相邻小珠的距离，而摩擦性质同珍珠的大小和珍珠间的疏密程度有关。如果珠子的分布比较疏松，珠子的摩擦系数 f_b 同介质黏度 η_0 比相对较小，则可以认为介质可在线团中自由地穿流，这时每个珍珠对摩擦的贡献是独立的，高分子线团的摩擦系数是所有小珠的摩擦系数 f_b 的总和

$$f_{穿流线团} = x f_b \qquad (3 - 116)$$

真正的高分子线团往往不能满足自由穿流的条件，介质在珠串外缘的流动阻力较小，越向线团内部则流动阻力越大，深入到一定程度后溶剂和分子链之间几乎不能发生相对运动。这种情况称为部分穿流。对于无规飞行链，Kirkwood 和 Riseman 推导出线团的摩擦系数为

$$f_{线团} = \frac{x f_b}{1 + \Xi}$$

$$\Xi = \frac{4}{9\pi^{3/2}} \frac{x f_b}{\eta_0 \langle S^2\rangle^{1/2}} \qquad (3 - 117)$$

在 f_b n η_0 以及 $S^2\rangle$ 　　　　　　Ξn 1，上式还原为自由穿流的情况。而当溶剂在线团中穿流十分困难，即 Ξm 1 的极端情况下，式 3 - 117) 　　　　3 - 115) 　　　　$C = \frac{3}{8}$ π。

3.4.2　扩散与沉降

高分子在溶液中，由于局部浓度或局部温度不同将造成局部化学位的差异，从而导致高分子溶质从化学位较高的区域向化学位较低的区域迁移。这种迁移现象称为平移扩散，由 Fick 第一扩散定律式

$$J = - D\frac{c}{r} \qquad (3 - 118)$$

$$\frac{c}{t} = D\frac{{}^2 c}{r^2} \qquad (3 - 119)$$

式中 J 为单位时间内穿过单位面积的质量，称为流量；c 为溶液在 r 处的局部浓度；t 表示时间。

考虑由于浓度梯度造成的扩散，其扩散推动力 F 可表示为

$$F = - kT\frac{\ln c}{r} = -\frac{kT}{c}\frac{c}{r} \qquad (3 - 120)$$

溶质的扩散速度 u 与 F 成正比、与摩擦系数成反比，于是有

$$u = \frac{F}{f} = -\frac{kT}{fc}\frac{c}{r} \qquad (3 - 121)$$

因为流量 J 等于 u 和 c 的乘积，所以

$$J = -\frac{kT}{f}\frac{c}{r} \qquad (3 - 122)$$

同式 3 - 118)

$$D_0 = kT/ f_0 \qquad (3 - 123)$$

这里加上下标“0”是因为上述关系实际上要在无限稀的溶液中才能成立。D 和 f 原则上是浓度的函数:

$$D = D_0(1 + k_D c + \cdots)$$

$$f = f_0(1 + k_f c + \cdots) \qquad (3-124)$$

形状不是球对称的溶质分子，在溶液中存在取向问题，处于非平衡态取向分布的体系的溶质分子有绕自身轴转动达到平衡态取向分布的趋势，这种过程称为旋转扩散。旋转扩散速度有类似 Fick 定律的表达式:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} = -\frac{D_r}{\omega(\quad)}\frac{\mathrm{d}\omega(\quad)}{\mathrm{d}}$$

$$D_r = \frac{kT}{f_r} \qquad (3-125)$$

这里 为取向角，ω( ) D_r 和 f_r 分别为旋转扩散系数和旋转摩擦系数。

Stocks 推导出刚性球的旋转摩擦系数 $f_{r球} = 8\pi\eta_0 R_s^3$，对于不对称分子的旋转，$f_r$ 要比同体积的刚性球的 $f_{r球}$ 来得大。

高分子在溶液中的扩散作用使之倾向于均匀分布。这里没有考虑重力场的作用。因为链段云

可以的。但是，若外加一个较强的重力场，比如在超速旋转离心的情况下，离心加速度足够大时，悬浮粒子就要沿离心力的方向发生迁移或沉降。沉降作用力正比于粒子的质量和离心加速度 $\gamma\omega^2$，这里 ω 是旋转角速度，r 为粒子离开旋转中心的距离。如果粒子的分子量为 M、偏摩尔比容为现，溶剂的密度为 ρ，则离心力为

$$F = \frac{M}{N_A} r\omega^2(1 - \text{现}_2\rho)$$

这里乘以括号中的一项是为了扣除浮力的作用。粒子的沉降速度为离心力同摩擦系数的比值

$$u = \frac{F}{f} = \frac{M}{N_A f} r\omega^2(1 - \text{现}_2\rho) \qquad (3-126)$$

定义一个参数 S，其数值为沉降速度同离心加速度的比值，称为沉降常数，它表示为

$$S = \frac{u}{\omega^2 r} = \frac{M(1 - \text{现}_2\rho)}{N_A f} \qquad (3-127)$$

结合式 3 - 123) S 还可以表示为

$$S = \frac{MD(1 - \text{现}_2\rho)}{RT} \qquad (3-127')$$

因为消掉了离心场强大小的影响，所以沉降常数 S 是同聚合物分子结构及其中溶液中的摩擦性质有关的特征参数。

对于柔性链高分子溶液，在 Θ 条件下，由于溶剂穿流线团受阻严重，摩擦系数正比于 $\langle S^2\rangle^{1/2}$，又因为 $\langle S^2\rangle$ M，所以沉降常数正比于分子量的 1/ 2 次方。在良溶剂中 f 将随分子量的增加而迅速增大 (3 - 117)] S 将相应地对分子量越来越不敏感。

按照上述关于离心沉降问题的讨论可知，对于大小均一的溶质分子，在离心场中将以相同的速率沉降，造成沉降溶液与纯溶剂之间有严格的界面，最终可使溶质沉降完全，使溶液分为溶质和纯溶剂两相；对于有分子量分布的溶质体系，因为分子量不同的分子具有不同的沉降速率，处于同一离心力场强下的分子随沉降过程的延续将导致分子沿运动方向严格的由小到大的

排列。但是，实际情况并非如此简单。由于沉降过程中形成了溶液的浓度梯度，它将引起扩散作用的发生。扩散与沉降并存必将使溶剂与溶液不是严格的分界而是有一个浓度过渡层，分子量多分散的溶质分子体系在同样的离心场作用下也不能严格按大小排列，会出现相互之间的交叠。当离心力场强不很强时，随沉降的进行，溶液的浓度梯度越来越大，最终可导致扩散作用与沉降作用相互抵消，达到沉降平衡状态，这时溶质与溶剂将不会产生沉降分离。因此在处理沉降问题时应考虑到扩散效应的影响才能得到正确的结论。

另一个值得注意的问题是摩擦系数具有浓度依赖性，通常随浓度的增加而变大
(3 - 124)]
数增加将使沉降常数减小。对于多分散体系，因为不同分子量的溶质的沉降速率不同，所以有一个沉降常数的分布，它同分子量分布对应，浓度效应的存在使得沉降常数分布随浓度变化，浓度越低，沉降常数分布越趋于变宽。

利用沉降作用可研究高分子的分子量和分子量分布。在离心力场中，粒子的运动速率是离心沉降速率与平移扩散速率之和。达到沉降平衡时，溶质分子的净运动速率为零，即

$$u_{沉降} + u_{扩散} = 0$$

将式 3 - 121)　3 - 126)

$$\frac{dc}{dr} = \frac{M}{RT}(1-\bar{v}\rho)\omega^2 rc \qquad (3-128)$$

将上式积分，并解出 M,

$$M = \frac{2RT\ln(c_2/c_1)}{(1-\bar{v}\rho)\omega^2(r_2^2-r_1^2)} \qquad (3-129)$$

测定溶液在 r_1 和 r_2 处的浓度 c_1 和 c_2，即可由上述关系计算溶质的分子量。

如果测定溶液在沉降平衡态 r_1 和 r_2 两处的浓度梯度，根据式 3 - 128)

$$\left.\frac{dc}{dr}\right|_{r_2} \Big/ \left.\frac{dc}{dr}\right|_{r_1} = \frac{r_2c_2}{r_1c_1}$$

所以

$$\frac{c_2}{c_1} = r_1\left.\frac{dc}{dr}\right|_{r_2} \Big/ r_2\left.\frac{dc}{dr}\right|_{r_1}$$

代入式 3 - 129)　$(dr/dc)_{r_1}$和$(dr/dc)_{r_2}$的数值计算溶质分子量的公式

$$M = \frac{2RT\ln\left(r_1\left.\frac{dc}{dr}\right|_{r_2} \Big/ r_2\left.\frac{dc}{dr}\right|_{r_1}\right)}{(1-\bar{v}\rho)\omega^2(r_2^2-r_1^2)} \qquad (3-130)$$

对于溶质的分子量均一的体系，式 3 - 129)　3 - 130)
度的测定求得，又可由两点的浓度梯度的测定求得。对于多分散聚合物，所测分子量为平均分子量，但是，3 - 129)　3 - 130)
者为 Z 均分子量。这种利用沉降平衡测定分子量的方法称为沉降平衡法。

在实验中，浓度是由折光指数的数据测定的，可直接使用折光指数和折光指数增量的数据计算分子量。这时有

$$\langle M\rangle_z=\frac{RT\left[\left(\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}\Delta n}{\mathrm{d}r}\right)_2-\left(\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}\Delta n}{\mathrm{d}r}\right)_1\right]}{(1-\bar{v}\rho)\,\omega^2(\Delta n_2-\Delta n_1)}$$

式中 Δn 为溶液和溶剂的折光指数之差。

因为溶液的非理想性，以上各式计算的分子量具有浓度依赖性，因而为表观分子量。若温度接近 θ 温度，表观分子量同浓度有线性关系。实验中要求测定浓度不同的系列试样的溶质表观分子量，由其外推到 $c\to 0$ 的分子量则为溶质的真正分子量。

当离心力场强非常大时，扩散作用远小于沉降作用，处于次要地位，最终可达到完全沉降。这时可由沉降的快慢来研究溶质的分子量与分子量分布，称为沉降速度法。在足够高的离心力场的作用下，沉降过程中浓度与浓度梯度的变化如图 3 - 25 所示，可由浓度梯度的极值跟踪沉降速度。由式 3 - 127)

$$M=\frac{RTS}{D(1-\bar{v}\rho)}\qquad(3-131)$$

通过沉降速度的测定计算出 S，再结合扩散系数 D 即可计算分子量。

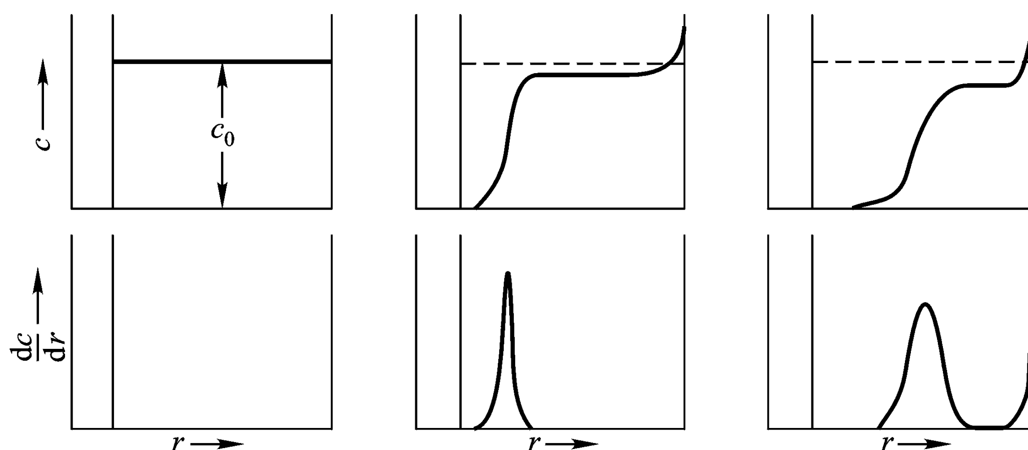


图 3 - 25　沉降过程的图解表示

对于多分散性试样，沉降常数 S 和扩散系数 D 均表示为某种意义的平均值 $\langle S\rangle_i$ 和 $\langle D\rangle_j$，由此计算的平均分子量为

$$\langle M\rangle_{ij}=\frac{RT\langle S\rangle_i}{(1-\bar{v}\rho)\langle D\rangle_j}\qquad(3-131')$$

其平均意义比较复杂，视 $\langle S\rangle_i$ 和 $\langle D\rangle_j$ 的平均意义而定。理论上讲，由此可测定各种平均分子量。

3.4.3　增比黏度与特性黏数

在高分子稀溶液中悬浮着高分子线团，在流动中将对溶剂流线造成干扰。流动速度梯度的存在使液层对溶质分子产生剪切作用，结果与溶质分子间产生扭矩从而使溶质分子发生转动消耗掉额外的能量，致使溶液体系的黏度较纯溶剂的黏度来得大。通常用增比黏度 η_{sp} 表征溶液的黏度性质，它定义为溶液的黏度 η 相对于纯溶剂的黏度 η_0 增加的分数，即

$$\eta_{sp}=(\eta-\eta_0)/\eta_0\qquad(3-132)$$

如果溶质是刚性球，那么在球间距离远大于球尺寸即在无限稀溶液的前提下，Einstain 推

导出增比黏度同刚球在溶液中的体积分数 $_2$ 成正比，同球尺寸无关，可表示为

$$\eta_{sp} = 2.5 \ _2 \tag{3-133}$$

如果不是无限稀溶液的情况，溶质间将存在相互作用。Simha 对此总结出另一个公式

$$\eta_{sp} = 2.5 \ _2 + 12.6 \ _2^2 \tag{3-134}$$

高分子柔性链溶液的黏度性质处理起来较复杂。简单的方法是把高分子线团的作用看成是同它的作用效果同样的等效球体系的情况。一个高分子线团被想像成一个体积为 V_h 的流体力学等效球，由于线团的高度不规则的几何形状及其同溶剂的相互作用，其流体力学体积必然要大于分子的实际体积。如果分子量为 M，溶液浓度为 c

$$_2 = \quad N_A \frac{V_h}{M} \ c$$

代入式 3-134)

$$\eta_{sp} = 2.5 N_A \ \frac{V_h}{M} \ c + 12.6 N_A^2 \ \frac{V_h}{M}^2 \ c^2 \tag{3-135}$$

写成更一般的形式　　　Huggins 公式)

$$\eta_{sp}/ \ c = [\eta] + k'[\eta]^2 c \tag{3-136}$$

式中

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \ \frac{\eta_{sp}}{c} \ = 2.5 N_A \frac{V_h}{M} \tag{3-137}$$

$[\eta]$ 　　　　　　　　　$c \to 0$ 得到，称为特性黏数或极限黏数。它是与浓度无关的特征量，其单位为浓度的倒数。

等效球的概念建立了特性黏数同流体力学体积的联系，但流体力学体积 V_h 的大小要靠
$\eta]$ 　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　Kirk-wood 和 Riseman 以珍珠串模型为基础，假定小珠密度服从高斯分布，由此推导了特性黏数的表达式，其结果可表示为

$$[\eta] = \ \frac{\pi}{6}^{3/2} \frac{N_A}{100} XF(X) \frac{\langle R^2 \rangle^{3/2}}{M} \tag{3-138}$$

$$X = (6\pi^3)^{-1/2} xf_0 / \ \eta_0 \langle R^2 \rangle^{1/2}$$

式中 F　$X)$ 　　　X 的复杂的函数。

Flory 仔细分析了影响特性黏数的因素，将上式进一步改写成以下简单形式：

$$[\eta] = \Phi \langle R^2 \rangle^{3/2} / \ M \tag{3-139}$$

系数 Φ 为同高分子性质无关的普适常数，在 Θ 溶剂中，$\Phi_0 = 2.84 \times 10^{23}$。从一维扩展因子的定义可知

$$\langle R^2 \rangle = \alpha^2 \langle R^2 \rangle_0$$

于是

$$[\eta] = \Phi \ \frac{\langle R^2 \rangle_0}{M}^{3/2} \ \alpha^3 M^{1/2} \tag{3-140}$$

因为 $R^2\rangle_0$ 与链段数或分子量的一次方成正比，所以 　$R^2\rangle_0/ \ M)$ 　　　　　　　　　　Θ 溶液的
$\eta]$ 　　　　　$1/2$ 次方成正比。换言之，以 $\eta]_\theta$ 与分子量各自取对数后做双对数图，其斜率

应当为 1/2。这一推论已由一些体系得到验证。由双对数的截距或由 $\eta]_\theta$ 对 $M^{1/2}$ 直接作图的斜率则可测定表征链柔性的参数 $R^2\rangle_0/M)$ $\eta]$
一维扩展因子。越是在良溶剂中，高分子线团越舒展，α 越大，由式 3 - 140) $\eta]$
应地增加。因此，可通过它来评价高分子的分子尺寸及其同溶剂的相互作用。

把 α 表示为分子量若干次幂，那么式 3 - 140)

$$[\eta] = KM^a \qquad (3-141)$$

上式称为 Mark - Houvink 方程，式中 K 和 a 是同溶液体系有关的参数。在 Θ 溶液中，$a = 0.5$，在良溶剂中，稀溶液理论预期 $\alpha^3 \propto M^{0.3}$，所以 $a = 0.8$。因此一般来说 a 值在 0.5 至 0.8 之间。在实际体系中，也有 $a > 0.8$ 的情况出现。已知 K 和 a，即可由特性黏数测定聚合物的分子量。对分子量为多分散的情况，下述推导表明测定的是黏均分子量:

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{c\to 0} = \left(\frac{\eta_{sp}}{\sum_{(i)} c_i}\right)_{c\to 0}$$

$$(\eta_{sp}) = K\sum_{(i)} c_i M_i^a = Kc\frac{\sum_{(i)} c_i M_i^a}{\sum_{(i)} c_i}$$

$$= Kc\sum_{(i)} W_i M_i^a$$

$$= Kc\left(\sum_{(i)} W_i M_i^a\right)^{1/a\ a}$$

$$= Kc\langle M\rangle_\eta^a$$

Stockmayer 和 Fixman 提出了关于特性黏数同聚合物分子量的另一个关系式:

$$[\eta] = K'M^{1/2} + K''M \qquad (3-142)$$

其中

$$K' = {}_0(\langle R^2\rangle_0/M)^{3/2}$$

$$K'' = 0.51\ {}_2 v^2(1-2\chi_1)/V_1 N_A$$

式中 v 为聚合物的比容，V_1 表示溶剂的摩尔体积。

在 Θ 条件下，$\chi_1 = 1/2$，第二项消失。此时式 3 - 142) 3 - 141) 3 - 140)
形式。在良溶剂中，由式 3 - 142) $\eta]/M^{1/2}$ 对 $M^{1/2}$ 作图有线性关系，由斜率和截距可确定 Huggins 参数 χ_1 和高分子链的无扰尺寸。该理论业已应用到某些实际体系中。类似的还先后有人提出过关于 $\eta]$

聚电解质溶液的性质受溶剂影响很大。当聚电解质溶于介电系数很大的离子化溶剂中的时候，将会发生解离作用。解离作用使高分子链上带有若干同性离子，它们彼此之间具有静电推斥作用，将引起高分子线团的扩张。扩张程度随同性离子的含量的增加而增大。因为线团尺寸增加，离子化的聚电解质溶液的黏度要比未离子化的来得高。一般的高分子溶液，浓度越高，增比黏度越大。而聚电解质溶液在较高的浓度下，高分子链周围存在有大量的抗衡离子，增黏现象并不特别显著。随着溶液浓度的降低，抗衡离子向纯溶剂区扩散，高分子链的有效电荷数增多，相斥作用越来越大，因此比浓黏度将随浓度降低而逐渐增加。但是，当高分子链已经扩展得很充分后，再继续对溶液进行稀释，比浓黏度便像普通聚合物溶液那样随溶剂的加入而降低。若在聚电解质溶液中加入小分子强电解质 NaCl)

产生抑制作用，从而削弱比浓黏度因稀释而增加的效应。当外加盐的量足够多时，聚电解质溶液的黏度行为同普通聚合物的行为类似。图 3 - 26 和图 3 - 27 给出了 4 - 乙烯吡啶正丁基溴季铵盐的增比黏度同溶液浓度的关系。在极稀浓度下的增比黏度的测定表明 η_{sp}/c 随 c 的变化有一极大值（图 3 - 26），NaCl 的加入使 η_{sp}/c 逐渐下降且极值逐渐消失。同一聚电解质在较高的浓度范围内，无外加盐时 η_{sp}/c 很大且随浓度的增加而明显下降，加入 KBr 后，这种趋势降低，当 KBr 的浓度达 0.033 5 mol/L 时，已经看不到 η_{sp}/c 的稀释增加现象（图 3 - 27）。

Fuoss 建议用下式描述聚电解质溶液的比浓黏度同浓度的关系：

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{A}{1 + Bc^{1/2}} \qquad (3 - 143)$$

这里 A 和 B 为常数，预期 $(\eta_{sp}/c)^{-1}$ 同 $c^{1/2}$ 有线性关系。应用它对聚 4 - 乙烯吡啶正丁基溴季铵盐的水溶液体系的处理结果示于图 3 - 27 中，表明同预期结果能很好地符合。但是，式(3 - 143) 预期比浓黏度随 c 的减小而持续增加，显然不能描述稀释到一定程度后，一些聚电解质溶液体系 η_{sp}/c 随 c 的减小而下降的情况（图 3 - 26）。

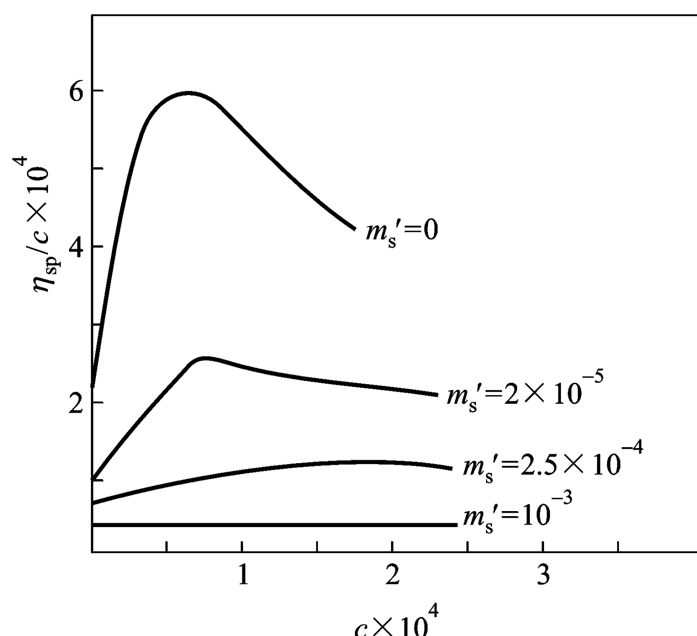
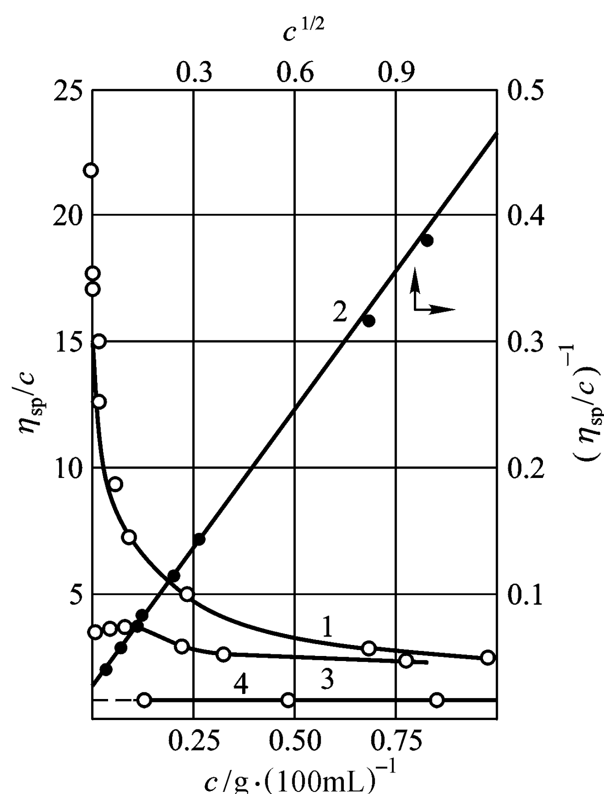


图 3 - 26　聚 4 - 乙烯吡啶正丁基溴季铵盐在不同的 NaCl 浓度（m_s'）下 η_{sp}/c 同 c 的关系



1：纯水；2：利用曲线 1 的数据按式(3 - 143)
3：0.001 mol/L KBr；4：0.033 5 mol/L KBr

图 3 - 27　聚 4 - 乙烯吡啶正丁基溴季铵盐水溶液的增比黏度 c

3.4.4　流动分级——GPC 原理

把溶液中溶剂化的高分子线团看成是悬浮粒子，其对应的体积 V_h 称为流体力学体积。根据前面的介绍，流体力学体积的大小当同聚合物种类、分子量及溶剂与温度等环境因素有关。当高分子溶液流经具有一定孔径分布的多孔介质时，流体力学体积较大的分子只能流过较大的孔洞，而流体力学体积较小的分子除了能流经较大的孔洞外还能经过较小的孔洞。因此分子体积越大，流经路程越短，从而可实现对溶质分子按其体积大小进行分离。

利用上述原理，用表面和内部分布着大小不同的孔洞和通道的多孔凝胶作为色谱柱填料，由

色谱技术可测试高分子的分子量分布。它是液相色谱的一个分支,称为凝胶渗透色谱(GPC) 当被测试的多分散性高分子试样随洗提溶剂进入柱子后,溶质分子即向填料内部的孔洞里扩散。由于流经路线不同,最大的分子最先被洗提出来,最小的分子则落到最后。对各阶段的流出液跟踪进行定量分析,即可获得被测试样的流体力学体积分布——GPC 谱。

分子量不同的组分有不同的保留体积 V_R 或保留时间。GPC 谱是保留体积分布,把保留体积转换成分子量数据的工作可借助于“校正曲线”来完成。校正曲线是分子量的对数对保留体积作图得到的曲线。用一组分子量已知的窄分布标准样品,在相同条件下测得一系列 GPC 谱图　　M 作图　3 - 29)

$$\lg M = A + BV_R \tag{3 - 144}$$

有了校正曲线,可把 GPC 谱图方便地转换成浓度 - 分子量关系曲线,将其归一化后即为分子量的质量微分分布曲线。

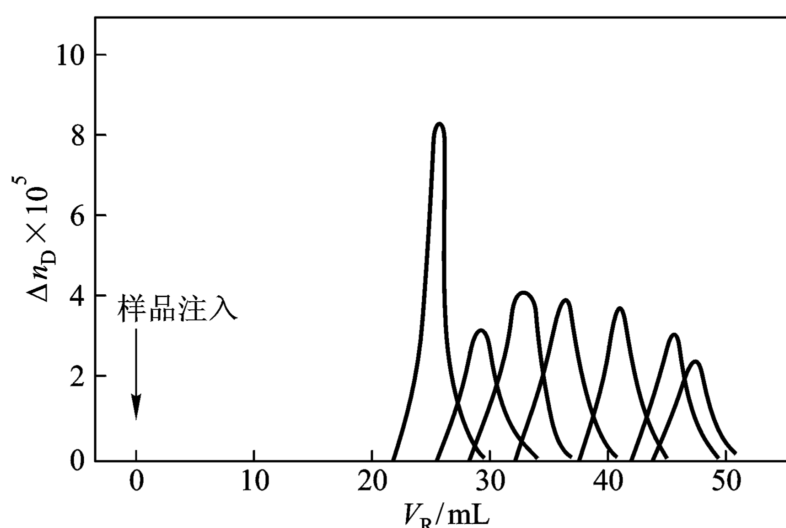


图 3 - 28　标准试样的 GPC 色谱图

由于 GPC 对聚合物的分离是按分子尺寸的大小进行的,而分子量相同的不同聚合物其分子的流体力学体积不一定相同,所以,即使用同一根色谱柱在同样条件下测试,不同聚合物的校正曲线之间也不一定重合。由此引出的麻烦是,不同的聚合物试样要分别用它的窄分布样品测定校正曲线,而窄分布标样的制备并非易事。如果能只用一种聚合物标样,例如窄分布聚苯乙烯,通过它绘制一条对其他聚合物也同样适用的校正曲线,将会给工作带来极大便利。

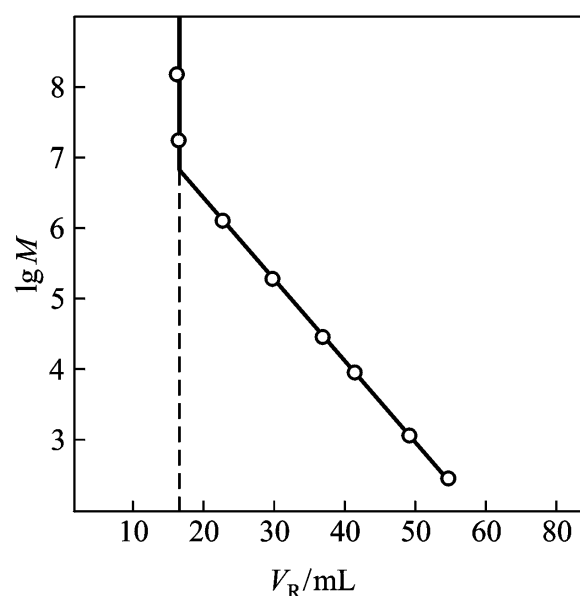


图 3 - 29　GPC 校正曲线

按照排除体积机理,流体力学体积 V_h 相同的不同分子在相同的测试条件下应具有相同的保留体积 V_R,建立普适校正曲线的关键在于建立高分子的分子量同其流体力学体积的关系。从爱因斯坦特性黏数公式得

$$[\eta] = 2.5 \quad _2 = 2.5 N_0 V_h / \quad M$$

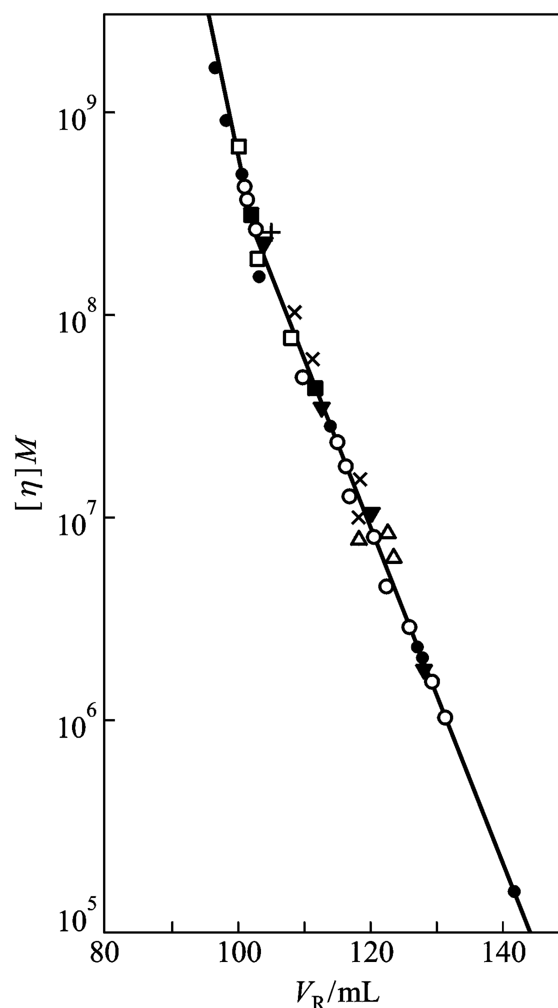
所以

$$V_h \propto [\eta] M \tag{3 - 145}$$

以对应于聚合物的流体力学体积的分子量同特性黏数的乘积对保留体积 V_R 作图，表明不同的聚合物试样所得的曲线是重合的

样的测试条件下，原则上它适用于所有的高分子，因此称之为普适校正曲线。由此可从一已知试样的分子量计算未知样的对应于同一保留体积的分子量，进一步得到未知试样的分子量与保留体积的关系。

GPC 测试时，由于不同区域的浓度差别而导致扩散现象，相同分子量的组分在流经柱内和柱外时，要向前后迁移，结果不能同时流过检测器，表现为保留时间有一个分布。这种现象称为峰加宽效应或扩展效应。扩展的结果使单分散样品的流出体积由单线转化成有一定宽度的峰，对于多分散性样品，其 GPC 谱图为一系列扩展峰的叠加，其表观宽度是分子量分布宽度和峰加宽效应两种因素的综合结果。在数据处理中应该排除峰加宽效应的影响，即所谓“峰加宽效应改正”，方能获得更合理的结果。



●：线型 PS；○：支化 PS

△：PS/ PMMA 支化嵌段共聚物；

□：聚丁二烯；　：PS/ PMMA 接枝共聚物；

■：聚苯基硅氧烷；＋：支化 PS

图 3 - 30　GPC 普适校正曲线

3.4.5　光散射

光在个向同性介质中将直线传播，但在不均匀介质中因不同位置的折光指数差别将产生散射现象，可在其他方向看到散射光。严格讲，即使纯溶剂也不是各向同性的，随时间延续它将随机地发生密度涨落，不过涨落得太快且幅度很小，作为统计平均结果通常表现为各向同性。对于高分子溶液或胶体体系，不同位置的折光指数差别将始终存在，因而有光散射现象发生。

散射光强同以下因素有关：①入射光的波长；②溶液的折光指数；③溶液浓度；④溶质分子量及溶质与溶剂之间的相互作用；⑤透射光与散射光的夹角——散射角的大小；⑥观察点与散射中心的距离。

在考虑散射光强度时，必须了解散射粒子

质中光波的波长小得多时

粒子间距离较大，没有相互作用，那么各粒子之间所产生的散射光波是不相干的，散射光强是各粒子的散射光强的加和。当散射粒子的尺寸与介质中入射光波的波长在同一数量级时，我们称之为大粒子溶液。这时同一粒子上可有多个散射中心，它们所产生的散射光之间有光程差，造成彼此干涉使散射光强度减弱。这种效应称为内干涉现象。内干涉不能通过溶液的稀释来消除。大粒子溶液　　　　　5)

引入一个称为散射介质的 Rayleigh 比的参量 R_θ，定义为

$$R_\theta = r^2 \frac{I_\theta}{I_i}$$

式中 I_i 为入射光强，I_θ 是散射角为 θ 离开散射中心距离为 r(cm)
溶剂的散射光强之差。

理论研究指出，Rayleigh 比在小粒子溶液体系中可表示为

$$R_\theta = \frac{4\pi^2}{N_A \lambda^4} n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 \frac{c}{\frac{1}{RT}\frac{\partial \Pi}{\partial c}} \frac{1+\cos^2\theta}{2} \qquad (3-146)$$

取渗透压的 Virial 展开式

$$\frac{(1+\cos^2\theta)Kc}{2R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2 c \qquad (3-147)$$

其中 $K = \frac{4\pi^2}{N_A \lambda^4} n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2$

当溶质、溶剂、光源以及温度确定后，K 是一个常数，同溶液浓度、溶质分子量和散射角无关。上式是研究小粒子体系的光散射性质的基本公式。当 $\theta = 90°$时，散射光受杂散光的干扰最小。因此实验上常由 R_{90}的测定计算小粒子的分子量，这时有

$$\frac{Kc}{2R_{90}} = \frac{1}{M} + 2A_2 c \qquad (3-148)$$

测定一系列不同浓度的溶液的 R_{90}，以 $Kc/2R_{90}$对 c 作图，将得到一直线，截距为 $1/M$，斜率为 $2A_2$。从而得到试样的分子量和第二 Virial 系数。对于多分散性聚合物，下述推导表明光散射法测得的分子量为重均分子量：

$$(R_{90})_{c\to 0} = \frac{K}{2}\sum c_i M_i = \frac{Kc}{2}\frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} = \frac{Kc}{2}\sum W_i M_i = \frac{Kc}{2}\langle M\rangle_w$$

对于分子量比较高的聚合物形成的大粒子溶液，必须考虑其内干涉效应。干涉的结果使散射光强减弱。其减弱程度随光程差的增加而增加。如图 3 - 31所示，散射中心 A 和 B 的光程差 Δ_{AB}同散射角有如下关系：

$$\Delta_{AB} = AB(1-\cos\theta)$$

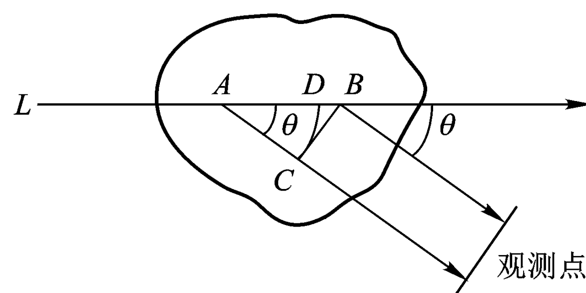


图 3 - 31　大粒子的散射光的相位差示意图

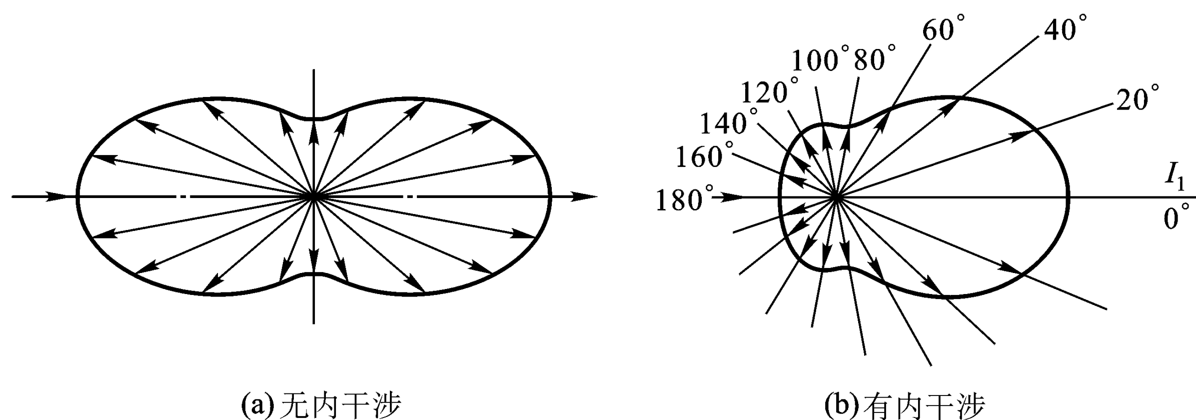
散射光强随 θ 的增大而减弱，当 $\theta = 180°$时，内干涉效应最大。以 90°为分界，无内干涉的小粒子的散射光前向 $(\theta < 90°)$　　　　$(\theta > 90°)$
系的内干涉的结果使前后向不对称，恒有 $I_\theta > I_{180°-\theta}$ $(\theta < 90°)$

内干涉造成的散射光不对称现象由散射因子 $P(\theta)$

$$P(\theta) = 1 - \frac{16\pi^2}{3}\frac{\langle S^2\rangle}{(\lambda')^2}\sin^2\frac{\theta}{2} + \cdots \qquad (3-149)$$

$\lambda' = \lambda/n$，是入射光在溶液中的波长。

当 $\lambda \gg \langle S^2\rangle$　　$P(\theta)$　　1，内干涉作用可忽略。存在内干涉效应时，分子量为 M 的



(a) 无内干涉　　　　(b) 有内干涉

图 3 - 32　散射光强的角度分布

大粒子在散射角为 θ 时的光散射行为与分子量为 $MP(\theta)$　　3 - 147)

正如下:

$$\frac{1+\cos^2\theta}{2}\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 c \qquad (3 - 150)$$

取 $P(\theta)$　　$1 - x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \cdots$，可得

$$\frac{1+\cos^2\theta}{2}\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M}\ 1 + \frac{16\Pi^2}{3}\frac{\langle S^2\rangle}{\lambda'^2}\sin^2\frac{\theta}{2} + \cdots\ + 2A_2 c \qquad (3 - 151)$$

根据这一基本关系，实验上测定一系列不同浓度的溶液在不同角度下的 R_θ 值，外推到 θ 和 c 都趋于零时，即可确定溶质的分子量。令式 3 - 151)　　Y，则

$$Y_{c\to 0} = \frac{1}{MP(\theta)} = \frac{1}{M} + \frac{16\Pi^2}{3M}\frac{\langle S^2\rangle}{\lambda'^2}\sin^2\frac{\theta}{2} + \cdots \qquad (3 - 152)$$

$$Y_{\theta\to 0} = \frac{1}{M} + 2A_2 c \qquad (3 - 153)$$

由外推值 $Y_{c\to 0}$ 的数据对 $\sin^2\frac{\theta}{2}$ 作图可得一直线，根据式 3 - 152)　　θ = 0 时的截距为 $1/M$，直线斜率为 $\frac{16\Pi^2}{3M}\frac{\langle S^2\rangle}{\lambda'^2}$，由此可求出 $S^2\rangle$　　Z 量平均)　　$Y_{\theta\to 0}$ 数据对浓度 c 作图，得一直线，根据式 3 - 153)　　$2A_2$，截距为 $1/M$，从而可计算第二 Virial 系数和重均分子量。

采用 Zimm 作图法处理数据可由一张平面图反映出所有结果。具体步骤是，以 Y 对 $\sin^2(\theta/2) + qc$　　q 为一任意常数，目的是使图形张开为清晰的格子。图 3 - 33 为聚苯乙烯/丁酮溶液的光散射 Zimm 图。图中斜率较大的直线是在同一 θ 值下不同的 c 值的试样的 Y 值的连线，把它们分别向 $c = 0$ 处外推可得它们同横坐标为 $\sin^2(\theta/2)$

为不同 θ 时的 $Y_{c\to 0}$ 值。再把这组交点连接并向 θ→0 外推。图中斜率较小的一组直线是在固定的 c 值下，θ 值不同的试样的 Y 值的连线，它们分别向 θ = 0 外推得到一组同横坐标为 qc 的直线相交的交点，再把这组交点向 $c = 0$ 外推。两条外推线在 Y 轴应有同一截距，数值为 $1/\langle M\rangle_w$，由两条线斜率则可求出 $S^2\rangle$ 和 A_2。

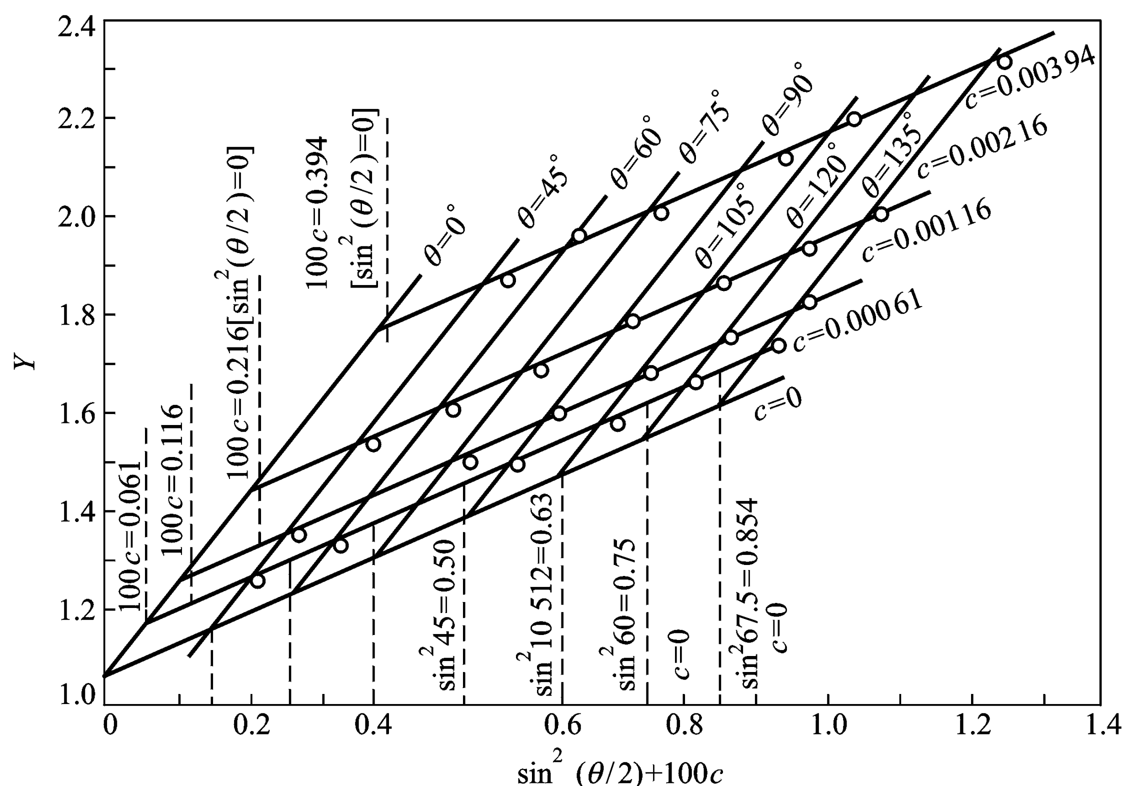


图 3 - 33　聚苯乙烯/ 丁酮溶液光散射实验数据的 Zimm 图

上述讨论中隐含着散射粒子位置不动的假定，称为静态光散射或弹性光散射，散射光频率与入射光的频率相同。实际上，散射粒子要发生扩散运动，散射光的频率将会因粒子朝向散射光方向或背向散射光方向的运动而发生微小的增加或减少，散射光强将随时间涨落。现代技术可测试散射光强随时间的变化，称之为动态光散射或准弹性光散射。散射光频率展宽幅度同散射粒子运动快慢有关。因此，结合流体力学理论，通过动态光散射研究可测量高分子在溶液中的扩散系数、分子量、分子尺寸等参数。对于分子量呈多分散的高分子试样，则可得到其在溶液中的扩散系数分布，进而得到分子量分布　3 - 34,图 3 - 35)

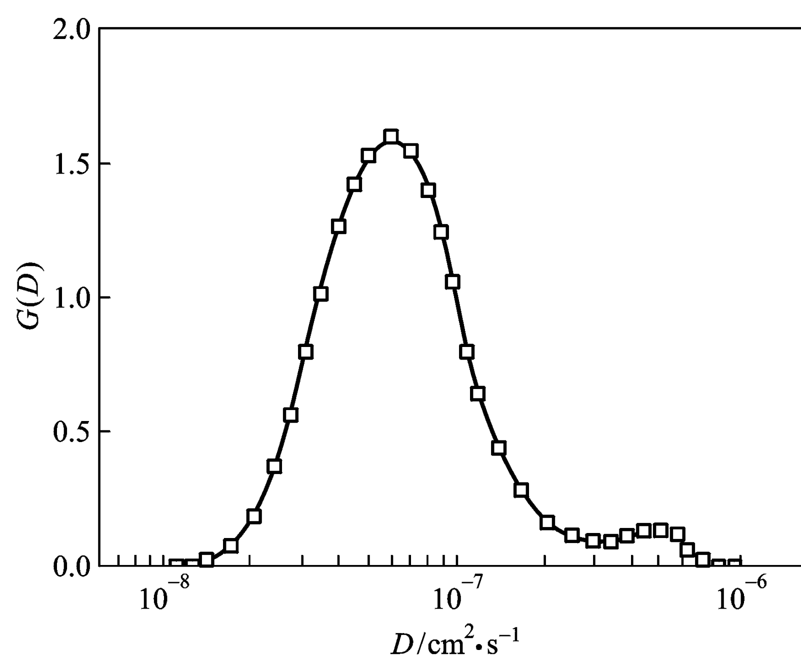


图 3 - 34　20 ℃聚异丙基丙烯酰胺的 THF 溶液的平动扩散系数分布

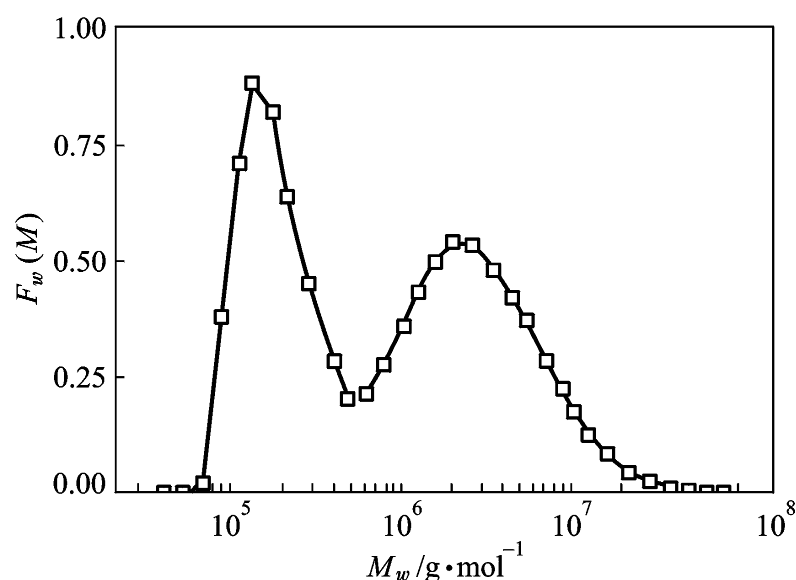


图 3 - 35　由 $G(D)$

第五节　亚浓溶液、浓溶液

3.5.1　亚浓溶液

在稀溶液中，高分子以链段云的形式分散在溶剂中。随着聚合物浓度的逐渐升高，链段云朵彼此间的距离减小，乃至相互接触、相互贯穿　　3 - 36)
质的含量仍可很低。为了同分子链彼此分离的稀溶液相区别，把这种溶液称为亚浓溶液或半稀溶液。在由良溶剂形成的亚浓溶液中，线团的交叠纠缠产生“相关效应”，使稀溶液理论所预期的结果同实验发生偏离。De Geens 等提出了“标度”概念，由此可方便地讨论亚浓溶液的性质同浓度的关系。这里对亚浓溶液的浓度下限、渗透压和分子尺寸做简单介绍。

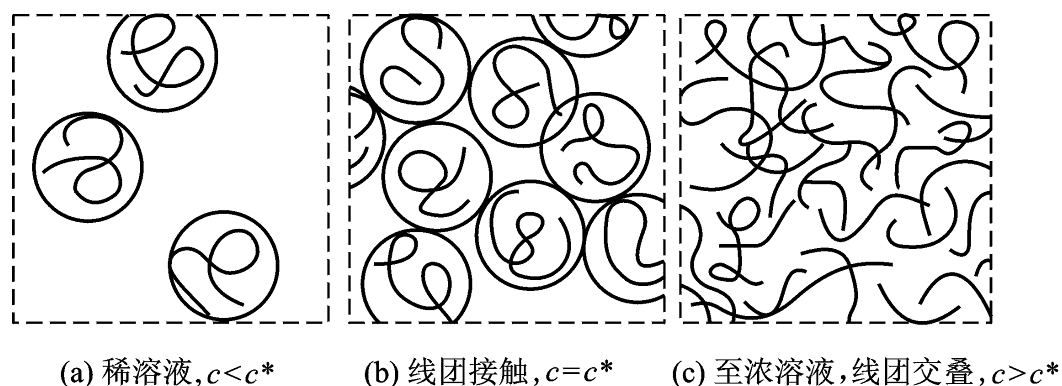


图 3 - 36　分子链在溶液中随浓度增加相互贯穿

为了定义亚溶液的浓度范围，考虑高分子线团相互接触的临界浓度 c^* [图 3 - 36(b)]
应同稀溶液中线团内部的局部浓度相当。就是说，当高分子溶液体系的浓度同单个高分子线团的浓度等同时，预期线团之间彼此接触。标度理论不关心比例系数，只讨论函数的指数
的变化规律。单个高分子线团的体积正比于其回转半径的三次方，以 M 表示其分子量，则有

$$c^* \propto M/ S^3$$

在良溶剂中，$S\propto M^{3/5}$，所以 c^* 同分子量的标度关系为

$$c^*\propto M^{1-9/5}=M^{-4/5} \tag{3-154}$$

根据式 3-139)　c^* 也可表述为

$$c^*\propto[\eta]^{-1} \tag{3-155}$$

也可由体积分数 $_2$ 表示浓度，相应的有 $_2^*\propto M^{-4/5}$。注意到 M 很大，因此 $_2^*$ 通常很小。例如 $M\approx10^5$ 时，$_2^*\approx10^{-4}$。可见在很低的浓度下就要发生聚合物线团之间的接触。浓度再进一步增加，就会产生线团的贯穿交叠。亚溶液一般指 $_2^*$ n $_2$ n 1 这样一个范围内的溶液体系。

设高分子溶液渗透压有下列表达式：

$$\frac{\Pi}{RT}=\frac{c}{M}f_n\left(\frac{c}{M/S^3}\right)=\frac{c}{M}f_n\left(\frac{c}{c^*}\right) \tag{3-156}$$

$f_n(c/c^*)$　$c<c^*$，对 $f_n(c/c^*)$　3-156)　Virial 展开式　cm c^*，此时 $f_n(c/c^*)$应该有什么样的形式呢？我们知道，亚浓溶液中线团彼此贯穿纠缠在一起，这种情况下，溶液的热力学性质应同分子量无关，只是浓度的函数。就是说，亚浓溶液中由多个分子链组成的溶液在热力学性质上等同于由聚合度无穷大的一个分子链所形成的浓度相同的溶液。这时，式 3-156)　M，为了能消掉前置因子的 M 项，f_n 必然呈指数函数的形式。令

$$f_{n(c\,m\,c^*)}=\left(\frac{c}{c^*}\right)^m\propto c^mM^{4m/5}$$

把这一关系代入式 3-156)　M，指数 m 应为 5/4。这样，我们得到亚浓溶液的渗透压同浓度的关系为

$$\frac{\Pi}{RT}\propto c^{9/4} \tag{3-157}$$

如果沿用稀溶液理论来处理亚浓体系，当 cm $1/M$ 时，展开式第二项起决定性作用，导致 $\Pi\propto c^2$，对比方程 3-157)　1/4。已经有实验证实这一结论。

亚浓溶液中高分子线团相互贯穿，在某一瞬间，其图像类似于一个交联网络。一个高分子链在“网络”中被分成若干个连续的单元——“串滴”　3-37)　不受其他链的影响。高分子在亚浓溶液中的尺寸可根据串滴模型由小滴的尺寸来推导。

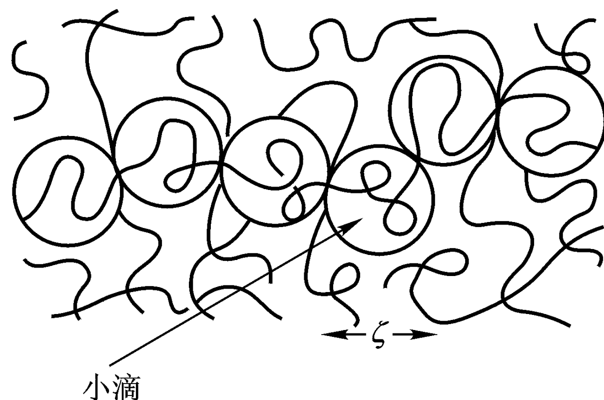


图 3-37　“串滴”模型示意图

在 $c=c^*$ 附近，高分子线团刚好接触，一个小滴为一个高分子线团，小滴的尺寸 l 同分子链末端距相当，$l_{(c=c^*)}=R$　$c>c^*$ 时，随 c 的增加小滴的尺寸减小，但是因为线团间彼此发生交叠，l 应为同分子量无关的函数，因此设：

$$l=R\left(\frac{c^*}{c}\right)^{\beta}\quad(c>c^*)$$

因为良溶剂 $R\propto M^{3/5}$，$c^*\propto M^{-4/5}$，所以只有当 $\beta=3/4$ 时，才能使上式同分子量无关，于是确定出每个小滴的尺寸同浓度的关系为

$$l\propto c^{-3/4} \tag{3-158}$$

如果每个小滴含 g 个链段，因为小滴内部不受其他链的作用，所以在良溶剂中有

$$l\propto g^{3/5}$$

由此得

$$g\propto l^{5/3}\propto cl^3 \tag{3-159}$$

l 是小滴的平均一维尺寸，那么 l^3 应当正比于小滴的体积。式 3-159)
正比于溶液浓度与小滴体积的乘积，就是说亚浓溶液可看成是平均尺寸为 l 的小滴的密堆积体系。以一个小滴作为统计单位，分子链即串滴的均方末端距或回转半径可按无规飞行模型处理:

$$\langle S^2\rangle\propto\frac{N}{g}l^2\propto Nc^{-1/4}\quad (1\text{m}\quad c\text{m}\quad c^*) \tag{3-160}$$

式中 N 表示分子链所含链段数。上式表明，亚浓溶液中均方回转半径除同分子量的一次方成比例外，还受浓度的影响。以 $\lg\langle S^2\rangle$　$\lg c$ 作图应呈线性关系，斜率为 $-1/4$。

3.5.2　浓溶液

高分子浓溶液主要包括高分子增塑体系、纺丝液、溶剂型涂料和粘合剂。高分子增塑体系作为固体材料直接使用，而后三种情况主要是因为加工或施工需要，最终要去掉溶剂。这里简介增塑体系和纺丝液。

1. 高分子的增塑

线型聚合物的可塑性是对其进行加工的前提。通常聚合物的本体黏度很大，给加工带来困难。常常将聚合物中混溶一部分小分子物质以降低其黏度，这一过程称为增塑，加入的小分子物质称为增塑剂。高分子的增塑不但可使其加工性能得到改善，还可有效地提高其使用性能。

一般认为增塑作用在于增塑剂的加入减弱了高分子链间的相互作用，增塑作用的强弱可由增塑前后材料的玻璃化温度
高分子使用非极性增塑剂。几种常用的增塑剂列于表 3-4 中。

表 3-4　常用增塑剂

增塑剂	冰点/ ℃	沸点/ ℃	增塑剂	冰点/ ℃	沸点/ ℃
樟脑	176	201	邻苯二甲酸二丁酯	－35	335
乙二醇	12	197	邻苯二甲酸二辛酯	－30	386
甘油	－18	297	癸二酸二丁酯	－80	345
甘油三乙酸酯	－40	258	癸二酸二辛酯	－55	256(6.65 kPa)
蓖麻油	－12	300	磷酸三甲酚酯	－35	430

经验指出，极性聚合物增塑后其玻璃化温度下降的数值 ΔT 正比于增塑剂的物质的量 n:

$$\Delta T= an$$

非极性聚合物增塑后玻璃化温度的降低值正比于增塑剂的体积分数 :

$$\Delta T = \beta$$

对上述关系的解释是: 在极性聚合物中, 极性基团之间有强烈的静电作用乃至形成氢键, 从而导致分子间发生物理交联, 增塑剂分子进入到大分子中后, 将产生小分子同大分子极性基团之间的相互作用, 破坏了原有的物理交联点, 加入增塑剂的分子数越多, 所破坏的交联点数越多, 玻璃化温度下降的数值越大; 非极性高分子链间的相互作用较弱, 增塑剂的加入主要使大分子间的距离拉大, 增塑效果正比于增塑剂的体积。实际上, 对聚合物的增塑往往兼有以上两种效应。

选择增塑剂首先要注意它同聚合物的溶混性, 使之成为热力学稳定体系, 否则, 随时间的延续或环境的变化易使体系分相, 影响产品的性能。其次还要考虑到它的有效性和持久性。要求增塑剂有较高的沸点且在较小的用量下能有很好的增塑效果。增塑聚合物的使用性能将在以后有关章节中介绍。

2. 纺丝液

将聚合物纺成纤维可在其熔融状态下进行, 称为熔融纺丝。但有些聚合物熔融温度很高, 在高温下易发生分解, 要在溶液状态下进行纺丝, 称为溶液纺丝。用于纺丝的溶液即纺丝液, 为高分子的浓溶液。

纺丝液的溶剂选择首先要考虑到它应为聚合物的良溶剂, 对聚合物要有较高的溶解度。同时还要兼顾到其来源丰富、价格低廉、沸点适宜、毒性小、易回收及尽量避免使用易燃易爆溶剂等要求。表 3 - 5 中列举了几种聚合物纺丝液的溶剂及溶液质量浓度。

表 3 - 5 几种聚合物纺丝液

聚合物	纺丝法	溶剂	纺丝液质量浓度
聚丙烯腈	湿法	二甲基甲酰胺	15～20
	干法	二甲基甲酰胺	28～30
氯乙烯/ 丙烯腈共聚物	湿法	丙酮	18
	干法	丙酮	20
聚乙烯醇	湿法	水	15～20
	干法	水	30～40
聚氯乙烯	湿法	丙酮	22
	干法	丙酮	32
	干法	丙酮/ 二硫化碳	30

习题

1. 为什么会有溶胀现象 ?
2. 根据表 3 - 2 所列出的原子团摩尔引力常数, 估算聚氯乙烯 ρ = 1.39) - 66 (ρ = 1.07)
3. 定性地说, 高分子同溶剂混合, 体系的熵将如何变化 ? 焓将如何变化 ?
4. 根据格子理论的基本假定证明混合熵的表达式(3 - 16) 3 - 16′)
5. 根据混合熵与混合焓的表达式推导式(3 - 27) 3 - 29) 3 - 31)
6. 解释或说明以下稀溶液热力学理论的概念: 体元内的混合自由能、超量化学位、Flory 温度、Θ 溶液、排斥

自由能、排斥体积、一维溶胀因子。

7. 把一个高分子链看作为体积相当于其排斥体积 u 的链段云，即在溶液体系中每个分子链都为体积为 u 的基本单位，它同溶剂的相互作用归结为 u 的变化。试推导溶剂化学位的表达式 3 - 63)

8. 根据渗透压的一般表达式及格子理论与稀溶液理论所得的溶剂化学位的结果，说明第二 Virial 系数、Flory - Huggins 参数、排斥体积之间的联系。

9. 根据式

交联密度对最大溶胀比有何影响？

10. 根据混合自由能表达式 V_u，导出式

溶液相分离的临界条件为式

11. 同一高分子试样分别溶于其良溶剂与不良溶剂中形成溶液，在其他条件相同的情况下，两种溶液的黏度、特性黏数、渗透压、一维溶胀因子、第二 Virial 系数、Flory - Huggins 参数、排斥体积和均方回转半径等可能有何差别？原因何在？

12.

由能增量，证明每摩尔结构单元引起的自由能增量为式

13. 简述膜渗透压测量平均分子量的数据处理过程，如何求得分子量和第二 Virial 系数？说明分子量的平均意义是数均分子量。

14. 简述光散射测量平均分子量的数据处理过程，如何求得分子量、均方回转半径和第二 Virial 系数？说明分子量的平均意义是重均分子量。

15. 简述超速离心沉降平衡法测量平均分子量的基本原理，证明根据式 c 计算得到的是重均分子量，而根据式 3 - 130) $\mathrm{d}c/\mathrm{d}r$) Z 均分子量。

16. 简述黏度法测量平均分子量的基本原理。

17. 简述 GPC 法测量分子量分布的基本原理。讨论测试温度、淋洗液流速、聚合物分子量及分子量分布宽度对 GPC 峰加宽效应的影响。

18. 聚合物 A 和聚合物 B 在同样条件下测 GPC，根据普适校正关系，证明在两者同一保留体积 V_R 下所对应的分子量之间有如下关系：

$$\lg M_A = \frac{1+a_B}{1+a_A}\lg M_B + \frac{1}{1+a_A}\lg\frac{K_B}{K_A}$$

式中 a 和 K 为 Mark - Houvink 方程的参数。

参考文献

1. Morawetz H. Macromolecules in Solution. New York, London, Sydney: John Wiley and Sons. 1965. Chapter 1, 2, 4, 6, 7
2. Flory P J. Principles of Polymer Chemistry. New York, Ithaca: Cornell Univ Press, 1953. Chapter 11, 13, 14
3. Billmeyer F W. Textbook of Polymer Science. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1971. Chapter 2, 3
4. Olabisi O. Polymer - polymer Miscibility. New York: Academic Press, 1979. Chapter 2
5. Bohdanecky M, Kovar J. Viscosity of Polymer Solution. Elsevier Scientific Publishing Com, 1982. Chapter 1, 2
6. Yamakawa H. Modern Theory in Polymer Solutions. New York: Harper and Row Publishers Inc, 1971. Chapter 7
7. 江明. 高分子合金的物理化学. 成都: 四川教育出版社, 1988, 第二章
8. de Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics. New York, Ithaca: Cornell Univ, 1979. Chapter 3
9. Tanford C. Physical Chemistry of Macromolecules. New York: John Wiley and Sons, 1961. Chapter 4
10. 杨玉良, 胡汉杰. 高分子物理. 北京: 化学工业出版社, 2001, 第三章, 第十五章
11. 何天白, 胡汉杰. 海外高分子科学的新进展, 北京: 化学工业出版社, 1997, 第七章, 第十一章

12．Elias H G．Macromolecules．New York：Plenum Press，1977．Chapter 8，9
13．**钱人元．高聚物的分子量测定．北京：科学出版社**，1958
14．Slade P E．Polymer Molecular Weights．New York：Marcel Pekker，1975．Part Ⅰ，Ⅱ
15．Tung L H．Fractionation of Synthetic Polymers Principles and Practices．New York：Marcel Darkker，1997
16．**郑昌仁．高聚物分子量及其分布．北京：化学工业出版社**，1986
17．**施良和．凝胶色谱法．北京：科学出版社**，1980

第四章　高分子聚集态

通常，聚合物材料总是由众多个高分子链聚集在一起形成，以单个高分子链而成为材料的研究目前仅处于萌芽状态。在聚集体中，分子链之间的排列与堆砌称为高分子的聚集态结构，亦称为超分子结构。聚集态结构无疑要反映高分子链之间的相互位置关系，这是在高分子的近程结构与远程结构之上的第三个结构层次，即三级结构。把依一定规则排布的高分子的小块聚集体做单位，则它们彼此之间还存在如何堆砌等问题，这是高分子结构的更高级层次——四级乃至五级结构。聚集态结构的研究内容包括链的堆积和这种堆积体的进一步堆积的规律探索和评价手段。

高分子的链结构决定了高分子的基本性能特点，而高分子本体的性质会受到高分子的聚集状态的直接制约。材料设计的基础是结构同性质的关系，为建立这种关系必须对高分子聚集态的结构特征及其影响因素做深入的了解。高分子的聚集态包括结晶态、非晶态、取向态、液晶态等形态，这些形态或者共存，或者单独存在，从多方面对材料的性能产生影响。那么，高分子究竟以什么样的规则聚集在一起呢？这要决定于内因和外因两方面的作用。内因是高分子的链结构，它从根本上决定了实现各种聚集状态的可能性；外因是聚合物材料的加工与成型过程以及其他外场作用，它为实现其可能的形态提供条件。因此，可以说，高分子的聚集态的研究目的，一方面是要探明聚合物的聚集状态和建立评价这种状态的各种结构参数，另一方面是要阐明造成聚合物的聚集形态的链结构因素和加工成型等外部因素。

本章首先介绍高分子的分子间作用力，再较详细地讨论高分子的结晶态结构及结晶动力学、热力学等知识。高分子聚集态的其他内容将在下章介绍。

第一节　聚合物的分子间作用力

范德华力和氢键既存在于分子之间，又存在于分子内的非键合原子之间，表现为基团之间的相互作用。这两种作用力虽然比化学键要小得多，但它们对物质的熔点、沸点、熔融热、溶解热、黏度等许多物理化学性质都有重要影响。聚合物分子因其大分子量和长链式结构使得分子间的作用力积累得非常大，这是高分子区别于小分子的显著特色之一。分子间作用力的大小对分子的聚集态结构乃至其性能具有十分重要的作用。

范德华力是普遍存在于非键基团间的相互作用力，分为静电力、诱导力和色散力三种类型。作用范围约0.3～0.5 nm，没有方向性和饱和性。

静电力　它是发生在极性分子之间的相互作用力，是由永久偶极的极性基团之间的相互作用引起的。这种相互作用的大小同偶极矩的大小及其定向程度有关，定向程度越高则作用力越大。由此推知，提高温度则基团的热运动增加，使定向程度降低，最终导致静电力的减小。静电力的作用能一般为12～21 kJ/mol。在极性高分子中，静电力是分子间的主要作用力。

诱导力　极性分子的永久偶极可使其他基团极化而产生诱导偶极。永久偶极和由它引起的

诱导偶极之间的相互作用力称为诱导力。极性分子间的相互靠近或极性分子同非极性分子的靠近都会产生诱导偶极从而产生诱导力，其作用能约为 6～12 kJ/ mol。

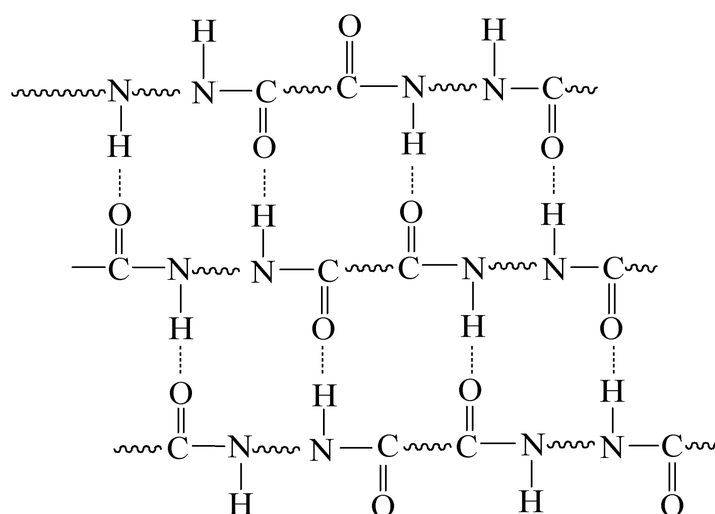
色散力 它是分子的瞬时偶极之间的相互作用力。瞬时偶极的产生在于原子核和电子的不断运动，造成正负电荷重心的瞬间不重合。因此无论是极性分子还是非极性分子体系，色散力总是存在的。色散力的作用能一般为 1～8 kJ/ mol。一般，在非极性高分子中，色散力是主要的分子间作用力。

氢键是由于氢原子同电负性很大的其他原子键合时表现出很大的电正性以至于它同另外的电负性原子产生较强的相互吸引而形成的“键”。以 X 和 Y 表示两个电负性很强而原子半径较小的原子，则氢键可表示为 X—H一Y。其中 X—H 基本上是共价键，而 H一Y 是较强的有方向性的静电力。H 的半径很小，且无内层电子，允许 Y 原子的充分接近，致使氢键的作用较范德华力作用要强，一般为 10～30 kJ/ mol 一Y 的充分接近，当第三个 Y 类原子接近 H 时，会受到 X 和 Y 的推斥作用，因此氢键有饱和性。Y 接近 X—H 时，当然是在 X 的对面方向上对 H 作用能量上最为有利，故氢键具有方向性，这是范德华力作用所不具备的。

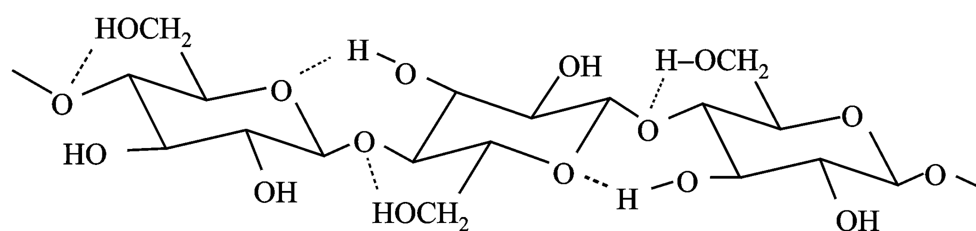
表 4 - 1 常见氢键的键能

氢 键	键能/ $kJ\cdot mol^{-1}$	化 合 物
F—H一F	28.0	$(HF)_n$
O—H一O	18.8	冰，H_2O
	26.0	CH_3OH，C_2H_5OH
	29.0	$(HCOOH)_2$
	34.3	$(CH_3COOH)_2$
N—H一F	21.0	NH_4F
N—H一N	5.4	NH_3
O—H一Cl	16.3	邻氯代苯酚
C—H一N	13.7	$(HCN)_2$
	18.3	$(HCN)_3$

氢键可以在分子间形成。如极性聚合物聚酰胺，其 N—H 键上的氢可以同另外链上的羰基上的氧形成分子间氢键:



氢键也可以在分子内形成。如纤维素:



分子内的氢键作用使其刚性增加。

分子间以及分子内的非键合原子之间因范德华力和氢键的作用而趋于彼此吸引，但这种作用不是无限制的。基团之间的距离的减小使其内层电子的斥力越来越明显，结果是吸引力和排斥力的综合效应使分子间处于平衡态的距离。

高分子的分子间作用是很显著的，甚至可超过化学键的键能。高分子的状态只有固态和液态

候，高分子的主价键已经遭到了破坏，发生了高分子的降解作用。分子间作用力大小可由内聚能或内聚能密度 *CED*)

表4 - 2 列出了部分线型高分子的内聚能密度。对于一些非极性高分子，内聚能密度一般在 290 MJ/ m^3 以下。它们的分子主链上不含有极性基团，分子间相互作用较弱，加上它们较好的链柔性，除聚乙烯由于结晶作用而失去弹性作为塑料用外，大都易于变形，富有弹性，可做橡胶材料；而内聚能密度在 420 MJ/ m^3 以上的聚合物，都是极性聚合物，分子间有很强的相互作用，表现出很好的耐热性和机械强度，加上它们的结晶性能，使之成为优良的纤维材料；内聚能密度在 290～420 MJ/ m^3 之间的聚合物，分子间作用力适中，通常做塑料使用。

表 4 - 2　几种线型聚合物的内聚能密度

聚　合　物	重 复 单 元	*CED*/ MJ·m^{-3}
聚乙烯	—CH_2CH_2—	260
聚异丁烯	—CH_2C　$_3$)$_2$ —	272
聚异戊二烯	—CH_2C　$_3$)　$CHCH_2$—	280
聚苯乙烯	—CH_2—CH　$_6H_5$)	306
聚甲基丙烯酸甲酯	—CH_2—C　$_3$)　$_3$)	347
聚对苯二甲酸乙二酯	—CH_2CH_2—$OCOC_6H_4COO$—	477
尼龙 - 66	—NH　$_2$)$_6$ NH—CO　$_2$)$_4$ CO	774
聚丙烯腈	—CH_2—CH	992

需要指出的是，因为高分子不能气化，所以它的内聚能密度不能直接测定。通常采用间接的方法，找出聚合物的良溶剂，以良溶剂的内聚能密度来估计高分子的 *CED* 数值，也可通过小分子内聚能研究总结出的基团引力常数对高分子的内聚能密度做出估算

三章)

第二节　高分子的晶态结构

4.2.1　晶胞组成与链构象

晶体是晶体基元按周期性排列的固体物质。如果把晶体基元抽象为几何点，那么晶体就可抽象为在空间中周期性有序排列的点阵。这种含有一定物质内容的点沿直线周期性排列即为一维晶体、沿平面周期性排列即为二维晶体、沿三维空间周期性排列即为三维晶体，通常所说的晶体多指三维晶体。

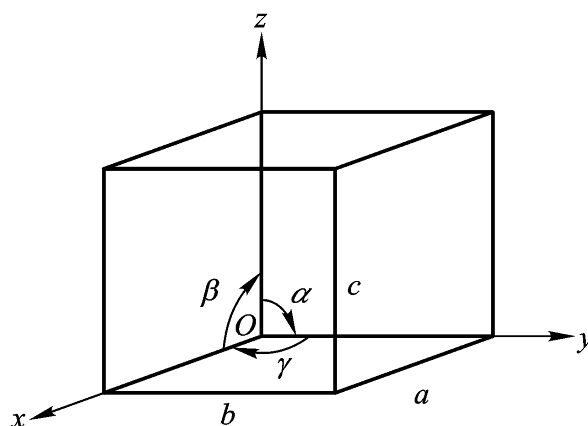


图 4 - 1　晶胞参数

在三维点阵中，可划分出任意多种平面上阵点排布完全相同且彼此平行的平面组。任取三种平面组的两个相邻面，它们即切割出一个平行六面体。晶体可抽象为无数个这种平行六面体的堆砌。我们依下述原则选取平行六面体：其八个顶点均为点阵点、相交边尽可能彼此垂直、体积尽可能小，称之为晶胞。空间点阵的排布方式可由晶胞描述。描述了晶胞的结构，也就知道了晶体的结构。通常用六个参数来描述晶胞的大小和形态，它们是晶胞的三个边　　晶轴)　　　a，b，c 和它们之间的夹角 α，β，γ (图 4 - 1)

按晶胞的对称性特征可把晶体划分成七个晶系，其几何形状和晶胞参数列于表 4 - 3 中。

表 4 - 3　七个晶系的晶胞参数

晶系	晶 胞 参 数	晶系	晶 胞 参 数
立方	$a=b=c$，$\alpha=\beta=\gamma=90°$	斜方	$a\neq b\neq c$，$\alpha=\beta=\gamma=90°$
六方	$a=b\neq c$，$\alpha=\beta=90°$，$\gamma=120°$	单斜	$a\neq b\neq c$，$\alpha=\gamma=90°\beta\neq 90°$
四方	$a=b\neq c$，$\alpha=\beta=\gamma=90°$	三斜	$a\neq b\neq c$，$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°$
三方	$a=b=c$，$\alpha=\beta=\gamma\neq 90°$		

抽象为点阵点的晶体基元的物质内容　　　型主)

单元的有：

段组成的微区。由此把高分子结晶分成三种类型。

在天然高分子中，许多球蛋白能从其水溶液中析出，不但能形成规则的晶体外形，而且表现出结晶体的相应的热力学性质。但是 X 射线分析证明蛋白质的分子链构象是完全无序的，如果把重金属扩散到析出物中，利用重金属的 X 射线散射效应，则可测出蛋白质晶体的三维有序结构。结果指出，这种蛋白质分子的重复周期很大，和链球的尺寸相当。由此得到的结论是：每个蛋白质分子链蜷曲成无序的尺寸均一的链球，它们彼此有序排列而堆砌成分子晶体。每个蛋白质分子为一个阵点而形成三维点阵。表 4 - 4 列出了几种球蛋白结晶的晶胞参数。

表 4 - 4　几种结晶蛋白质的晶胞参数

蛋　白　质	a/ nm	b/ nm	c/ nm	β/ °	晶胞含分子数*
锌胰岛素	7.47	7.47	3.06	-	9 *n* (18)
核糖核酸酶	3.66	4.05	5.23	90	4 *n* (4)
溶菌酶	7.22	7.12	3.14	90	4 *n* (8)
β - 乳球蛋白	6.93	7.04	15.65	90	4 *n* (16)
人血清蛋白	17.8	5.4	16.6	90	4 *n* (8)
人血红蛋白	5.37	5.37	19.35	90	-
马血红蛋白	10.9	6.32	5.44	100	4 *n* (4)

* $n = 1, 2, 3, \cdots$。前面数字为可能值，括号内数字是设想值。

以多官能团小分子为核心，通过官能团反应而逐代向外辐射发展，可得高支化度的树枝状高分子。当其支化代数足够高时，因空间拥挤而形成刚性的球状结构，研究表明它们有相当强的有序自组装能力。原则上讲，它们也可形成这种以整个分子为型主的分子晶体。

不相容的两种高分子的聚集体呈两相结构，通常一相以微区形式分散在另一相中。如果这种由多个分子链或链段组成的微区尺寸均一且呈周期性排列，那么把微区及其周围环境作为型主，则同样可把整个体系抽象为三维点阵结构。把这种结构称为大晶格结构或超晶格结构。由乳液聚合得到的单分散微球的有序自组装也可形成超晶格结构。但是，由于微区尺寸很大和相区内部的无序性，这种由建立在微区基础上的型主所形成的所谓“晶体”，并不存在经典意义上的晶体的广角 X 射线衍射现象，其结构要用电镜、小角散射等手段研究。超晶格结构的晶胞尺寸可同紫外 - 可见光波长相比较，只要微区同其周围环境的折光指数差足够大，将出现紫外 - 可见光波的衍射。把具有这种性能的材料称为光子晶体或光晶体。光子晶体的设计与应用开发目前已成为材料科学的一个新的研究热点。

绝大部分高分子的分子量和分子尺寸都是多分散的。它们的结晶要求分子链的片段有作为型主从而进行周期性排列的条件。这类高分子晶体中晶胞的结构基元不再是整个链，而是分子链上的重复单元。许多合成的结晶性高分子均形成这类晶体，其意义十分重要，本章以下部分仅以此为讨论对象。以后不做特别说明时，提及的高分子结晶均指此类结构的结晶。

根据晶体的对称性与周期性要求，高分子链段若能进入晶格，则该分子链必然含有长序列的原子组成相同、构型相同的结构单元，同时其构象须调整到呈周期性排列。

晶体中高分子链段通常采取比较伸展的构象，其构象能要尽可能低。对于无取代基或取代基较小的碳氢高分子链来说，在结晶中取反式构象。例如聚乙烯在结晶中为完全伸展的平面锯齿形构象。实测得到晶胞中分子链的方向上的重复周期尺寸 $c = 0.253\ 4$ nm，同由 C—C 键长 0.154 nm 和键角 112°计算得到的隔开一个 CH_2 基团的两个碳原子之间的距离一致

脂肪族聚酯、聚酰胺、聚乙烯醇等在结晶中也采取锯齿形构象。对于带有较大侧基的高分子，为了减小空间阻碍以降低势能，则采取旁式构象而形成螺旋状。例如全同聚丙烯的晶体中，分子链取反式 - 旁式相间的螺旋形构象　$c = 0.650$ nm，相当于三个单体单元转了一圈形成的螺距，可见其型主含三个单体单元。螺旋体结构用参数 p_q (或 p/q)　p 表示一个等同周期的单体单元数，q 表示每个等同周期的螺纹圈数。

聚丙烯的螺旋构象可用 3_1 **表示。因为侧基大小不同，高分子在结晶中形成的螺旋体也不一样。例如等规聚苯乙烯同聚丙烯一样，为** 3_1 **螺旋，而邻甲基聚苯乙烯因甲基的影响形成** 4_1 **螺旋**
4 - 3)

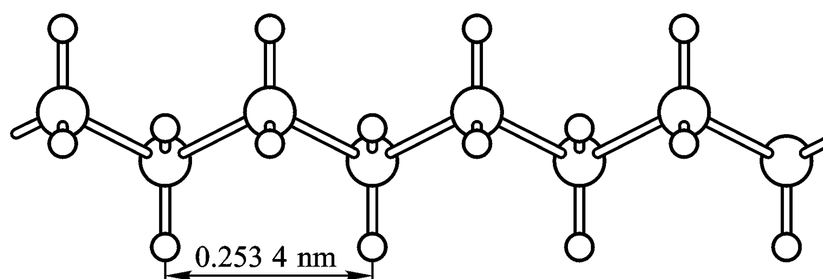
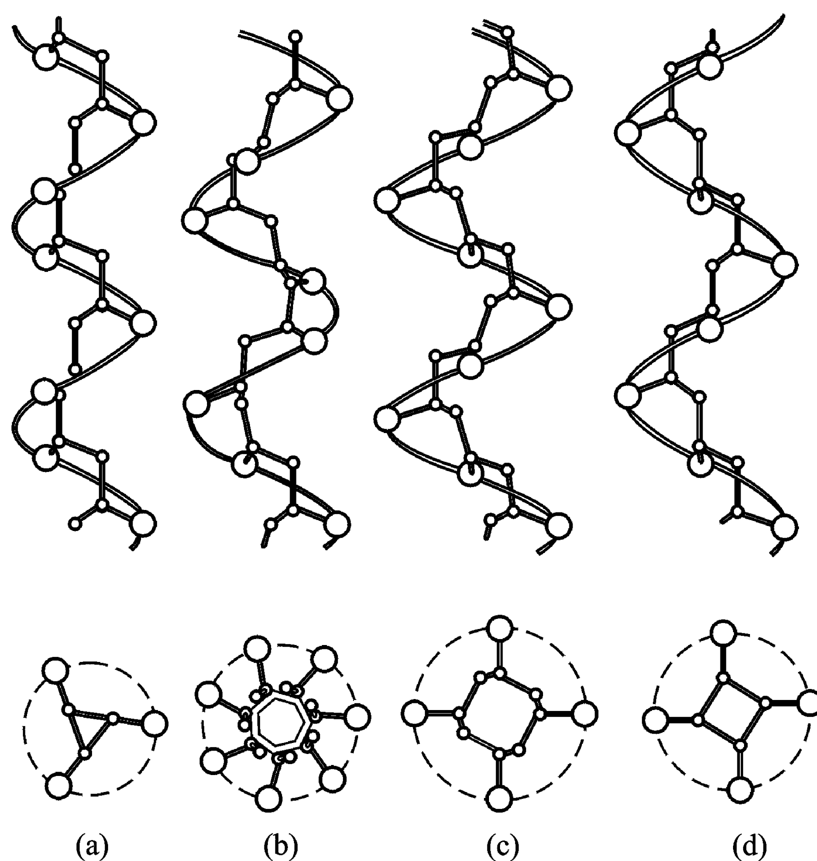
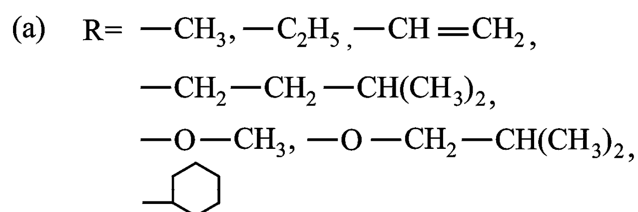
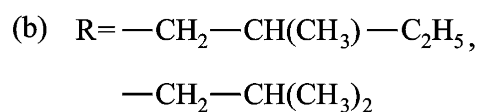


图 4 - 2　**聚乙烯的锯齿形构象**









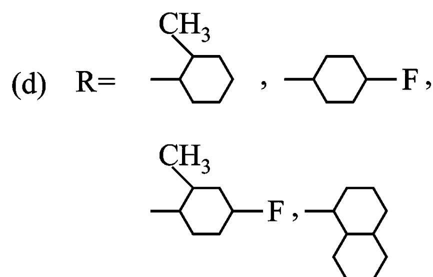


图 4 - 3　**高分子的螺旋形构象** (○ = R)

规定反式构象键旋转角为 0°,旁式构象则为 120°。聚丙烯的主链化学键是严格按 0°,120°交替排列的。但因高分子链结构的差异,也出现偏离理想位置的情况。例如等规聚5-甲基戊烯,仍可看成是反式旁式相间的 7_2 型螺旋构象,但键旋转角为 -13°和 +110°。又如聚甲醛晶体,分子链可近似看成完全旁式构象的 9_5 型螺旋体,但键的旋转角不是 120°而是 103°。聚四氟乙烯由于氟的半径较大,在结晶中虽可认为是全反式构象,但在 19 ℃以下键旋转角从 0°渐变到 14°,形成 13_6 型螺旋体;在 19 ℃以上键旋转角为 12°,形成 15_7 型螺旋体。

采用锯齿的或螺旋的伸展型构象的分子链段好比一根根杆棒,它们在晶体中作规整密堆积时,只能以各链的链轴相互平行的方式排列。链轴方向就是晶胞主轴,定为 c 轴。在 c 轴方向上原子间有化学键联结,而在另外两个方向上链与链之间只有分子间的作用力。这样,晶体在 c 轴方向和其他方向上的行为总是不能等同的,因而在高分子晶体中不会出现立方晶系。表 4-3 中其他六种晶系的存在则是可能的。具体形成哪种晶系,同高分子链结构和结晶条件有关。下面仅以聚乙烯和全同聚丙烯的结晶为例,讨论高分子结晶的晶胞组成和分子链在晶体中的排布。

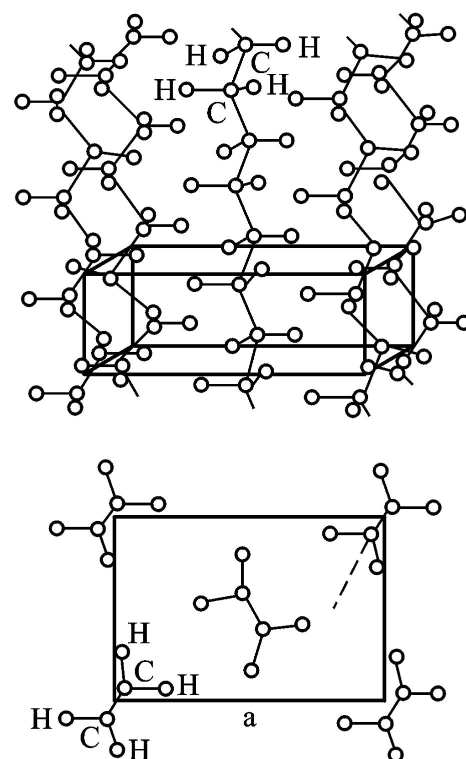


图 4-4　聚乙烯晶胞结构

聚乙烯属斜方　　a = 0.736 nm, b = 0.492 nm, c = 0.253 nm, 晶体中分子链排列如图 4-4 所示, 晶格角上每一个锯齿形的分子主链平面同 bc 面呈 41°夹角, 而中央的一根分子链主轴平面同角上的分子链主轴平面成 82°角。晶胞中心含一个重复单元, 晶胞的八个顶角上每个角占八分之一个重复单元, 因此, 聚乙烯结晶的每个晶胞含有 1 + 8×1/8 = 2 个重复单元。

聚丙烯分子链上有不对称碳原子, 所以链节构型有 d 和 l 之分, 而在晶体中 3_1 型螺旋构象又有左旋和右旋的区别。所以聚丙烯的 3_1 螺旋有四种结构, 两两互为镜像　　$_3$ 取代基向上和向下倾斜的机会一样。四种结构的分子内旋转势函数也一样。在聚丙烯的 α 型结晶中, 分子链在晶格中的排列如图 4-6 所示, 各分子的取代基的方向一致

这样在晶体中左旋和右旋各占一半。在 c 轴方向上因 3_1 型结构而有三层重复单元, 由图 4-6 可知每层重复单元数为 2 + 4×1/2 = 4 个, 所以晶胞中含有 12 个单体单元。测得 a = 0.665 nm, b = 2.096 nm, c = 0.650 nm, β = 99°20′, 属单斜晶系。研究发现, 因结晶条件的不同, 聚丙烯还可形成其他晶型。分子链仍为 3_1 螺旋构象, 但因链之间的排布改变可形成 β 型　　γ 型

除聚丙烯外, 某些其他高分子也有形成多种晶型的现象, 它们或者源于链构象的不同, 或者仅是链堆积方式的改变。这种同一高分子可形成几种不同晶型的现象称为同质多晶现象。

4.2.2　高分子结晶形态

晶体中高分子链的构象及其排布决定了高分子结晶的晶型, 反映的是结晶的微观结构。在

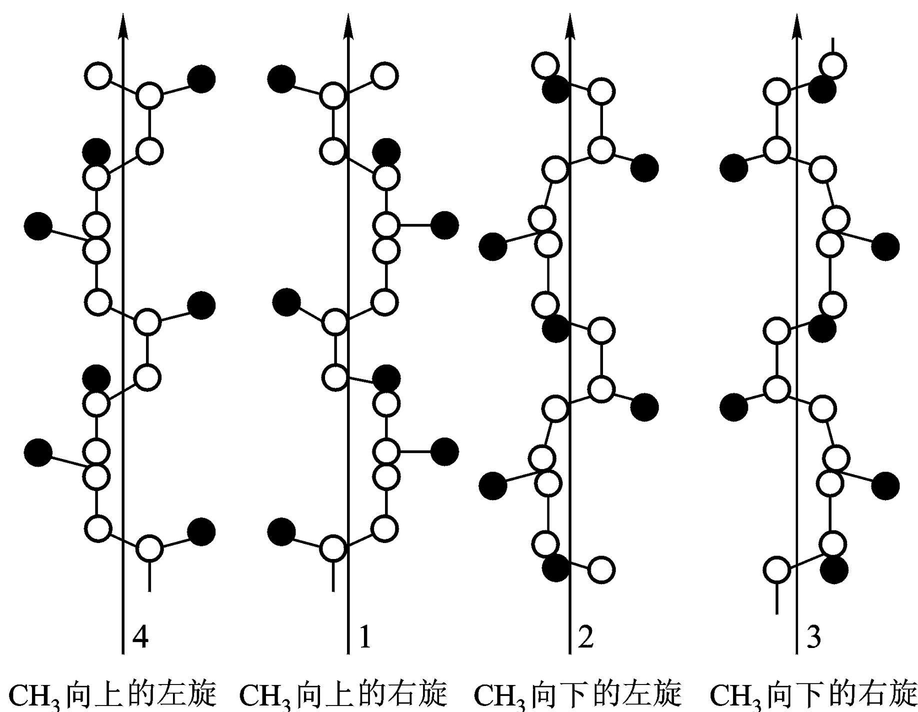


图 4 - 5　聚丙烯的四种螺旋结构

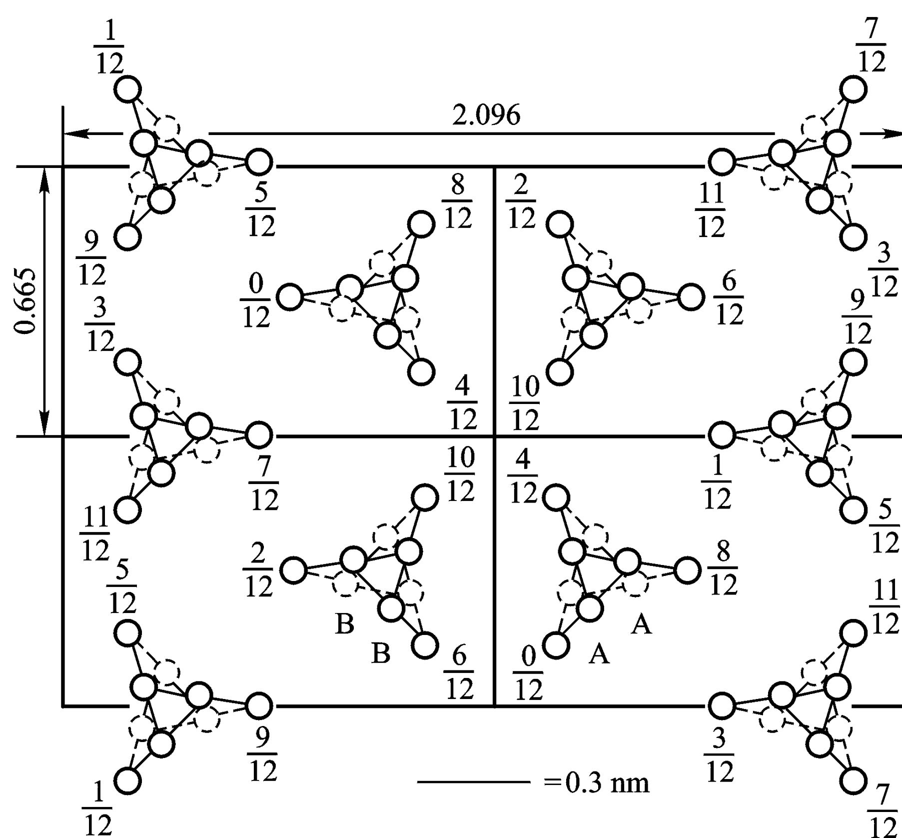


图 4 - 6　聚丙烯结晶的 c 轴投影

晶系确定的前提下，因结晶条件的改变，高分子晶体的宏观或亚微观形态仍然可能是不一样的。可生成单晶、球晶、伸展链晶、纤维晶和树枝晶等不同形态。

单晶　高分子单晶一般只能从浓度在千分之一以下的极稀溶液中缓慢结晶时生成。在电镜下观察到它们是具有规则的几何外形的薄片状晶体

单晶的菱形和聚甲醛单晶的六角形状。它们的电子衍射图如图 4 - 9 和 4 - 10 所示，表现出典型的单晶体衍射图样。单晶片的尺寸一般可达几微米到几十微米，厚度在 10 nm 左右。电子衍射分析表明，晶体的 c 轴

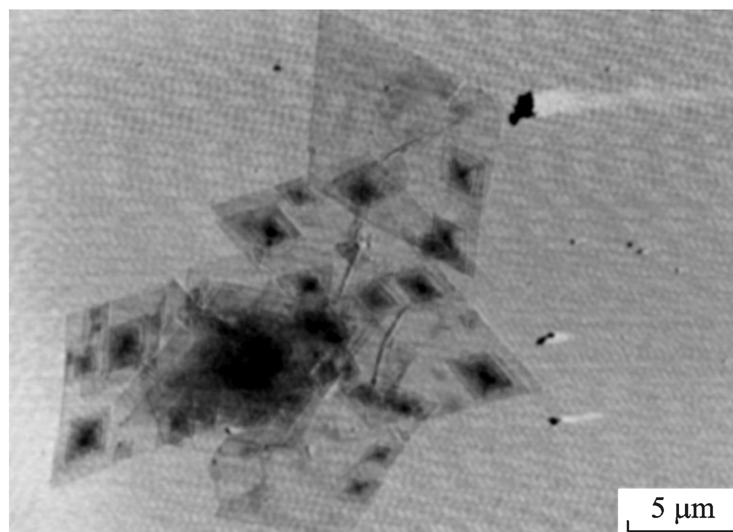


图 4 - 7　聚乙烯单晶的电镜照片

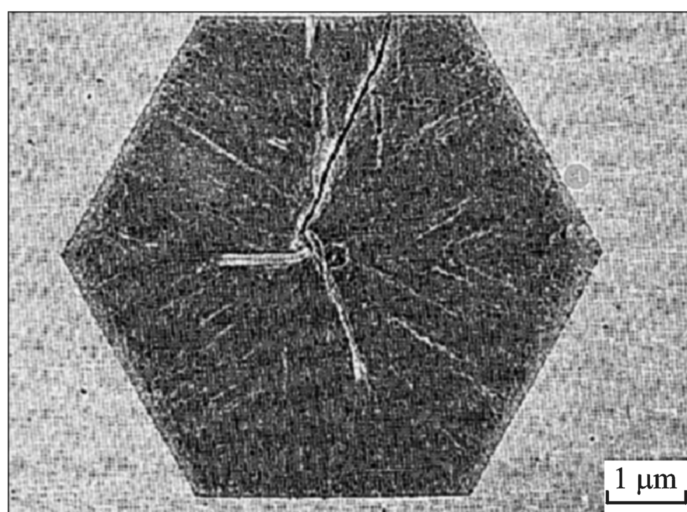


图 4 - 8　聚甲醛单晶的电镜照片

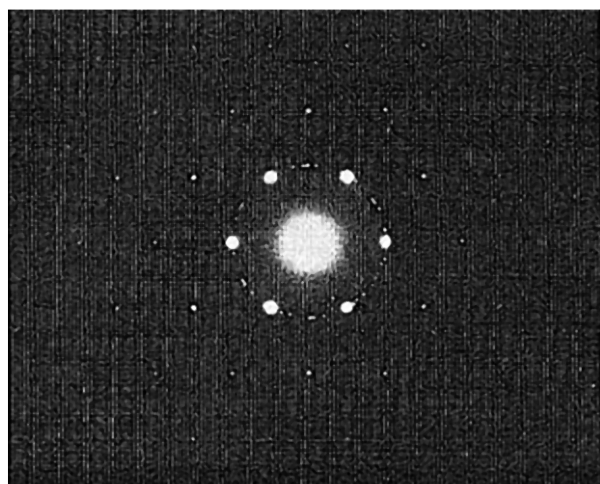
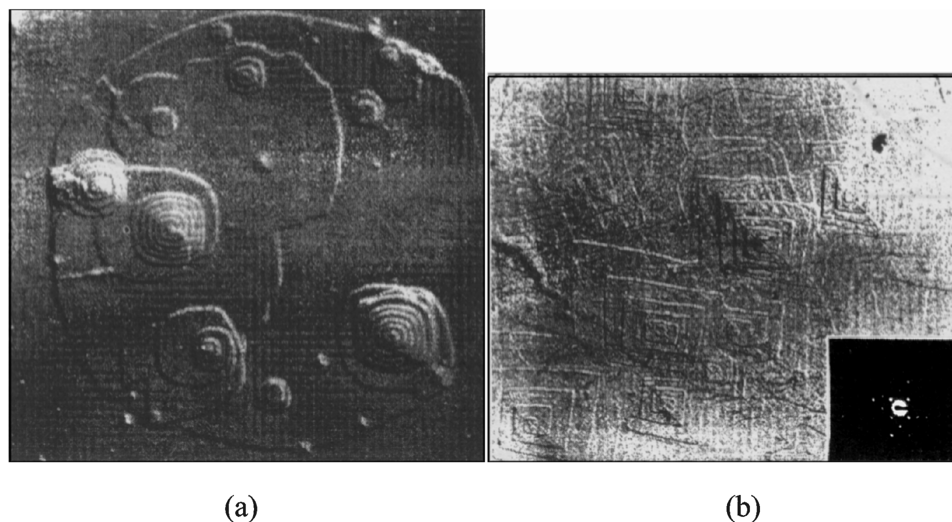


图 4 - 9　聚乙烯的电子衍射照片



图 4 - 10　聚甲醛的电子衍射照片

单晶片的生长除了横向延伸外，还常常沿其螺旋位错中心盘旋生长而发展成多层结构。图 4 - 11是聚氧化乙烯和聚二丙基硅氧烷盘旋生长成多层晶体的电镜照片。仔细观察图 4 - 7，也可看到多层片晶的情况。



(a)　　(b)

图 4 - 11　螺旋生长的聚氧化乙烯

树枝晶　在高分子溶液中生长的晶体，如果浓度较高
高分子不再形成单晶片，而是倾向于生成树枝晶。树枝晶是树枝状的多晶体。树枝晶生成原因在于晶片的某些特殊部位在生长中较其他部位占优势，造成结晶的不均匀发展，形成分枝，这些分枝实际是由许多片晶组成的。图 4 - 12 是聚乙烯的树枝晶照片。

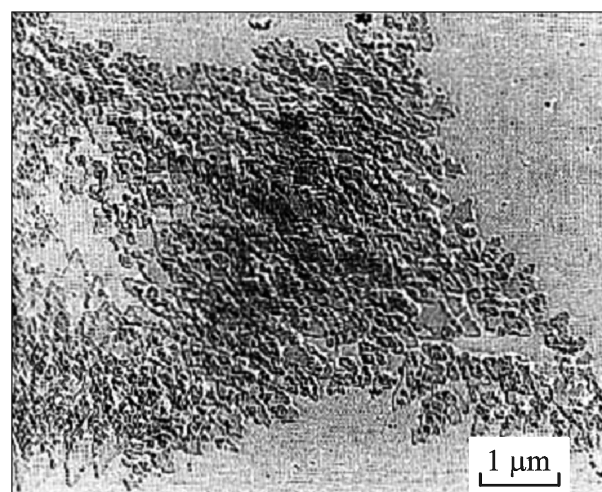


图 4 - 12　聚乙烯树枝晶

球晶　球晶是高分子结晶的一种重要的形态，高分子从浓溶液中或从熔体中冷却结晶时，多生成外观为球状的复杂的晶体结构。球晶是许多自球心径向生长的片晶形成的多晶聚集体，片晶厚度也是 10 nm 左右，由电子显微镜再借助于一些特殊处理可以清晰地看到这种辐射状结构
在球晶中分子链通常总是沿垂直于球晶半径的方向

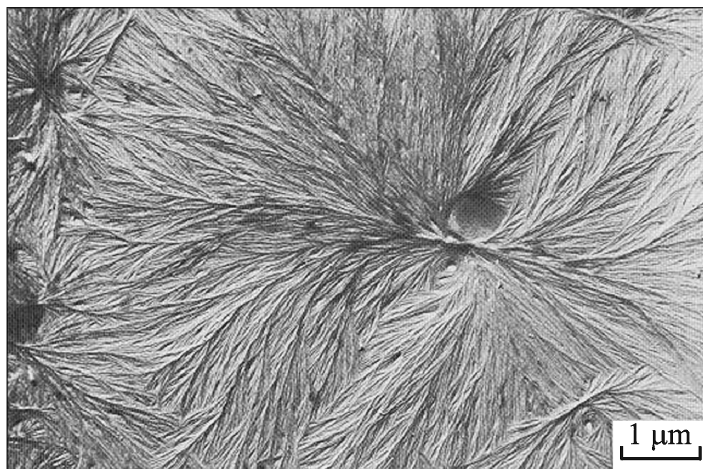


图 4 - 13　聚 4 - 甲基 - 1 - 戊烯球晶的辐射状结构

球晶可以长得很大，能达几十微米，甚至达到厘米数量级，在光学显微镜下也能看到。用正交偏光显微镜观察球晶，可见到其特有的黑十字消光图形和清晰的圆形外观轮廓(图 4 - 14)

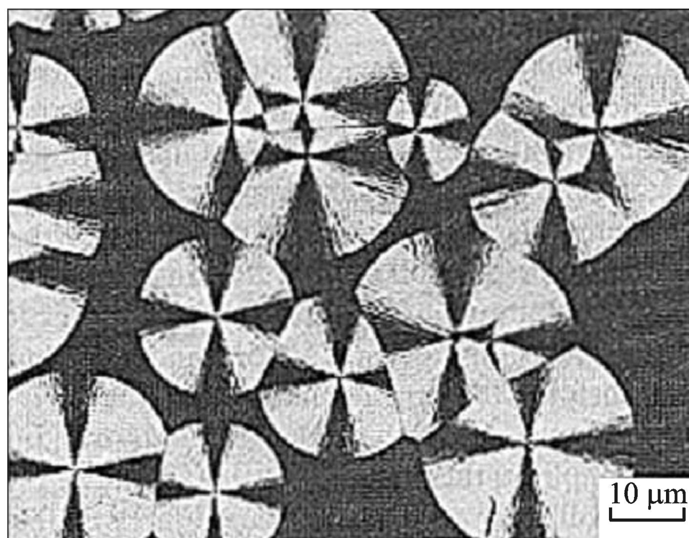


图 4 - 14　聚苯乙烯球晶的偏光显微镜照片

球晶同树枝晶不同，虽然两者都是由片晶组成的多晶体，但是球晶是在半径所有方向上同步发展，而树枝晶则在特定方向上优先发展；球晶中只能看到片层状结构，而在树枝晶中可看到片晶的规则外形。

纤维晶和串晶　聚合物在结晶过程中如果受到搅拌、拉伸或剪切等应力的作用时，可形成纤维状晶体。分析表明，纤维晶的分子链伸展方向 c 轴)
呈伸展状态。纤维晶的长度可大大超过分子链的实际长度，说明纤维晶中有不同分子链的接续。图 4 - 15 为聚乙烯的纤维状晶体的电镜照片。有时聚合物在应力下结晶形成一种类似串珠式的结构
的纤维晶为中心线，在周围附生着片层状晶体

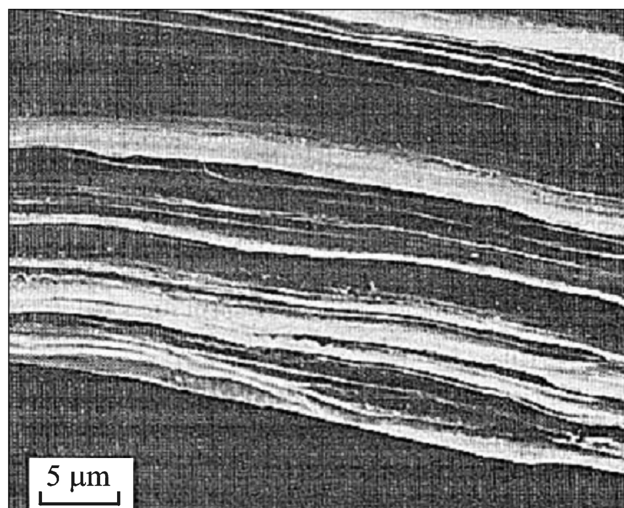


图 4 - 15　聚乙烯纤维电镜照片

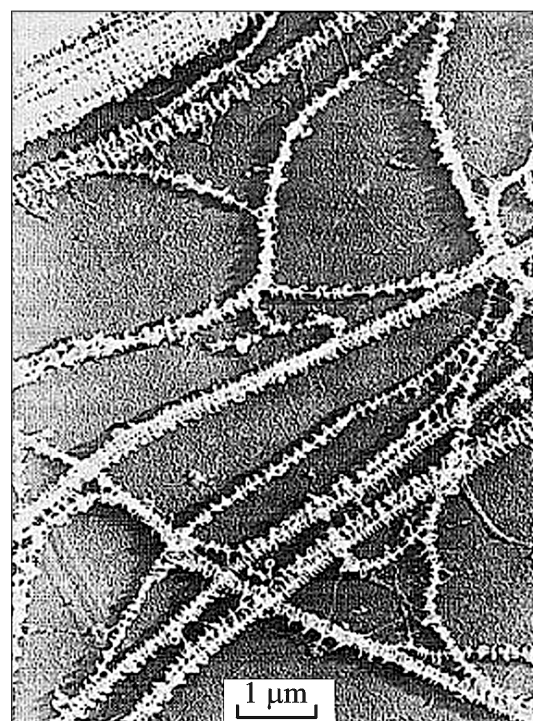


图 4 - 16　聚乙烯串晶电镜照片

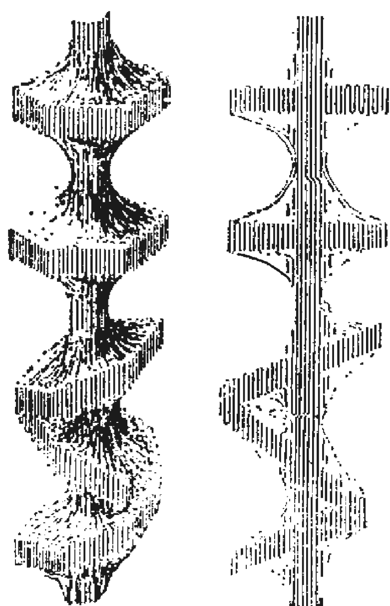


图 4 - 17　串晶模型



图 4 - 18　聚乙烯的伸展链晶照片

伸展链晶　聚合物在非常高的压力下结晶，可以得到分子链完全伸展的厚片状晶体。例如聚乙烯在压力为 490 MPa，温度为 226 ℃的条件下，可生成熔点为 140.1 ℃的伸展链晶(图 4 - 18)，其密度可达 0.993 8 g/cm^3，已同理论计算的理想晶体的数值　　　　^{3})近。与此对应的是，其他类型的聚乙烯晶体的密度要小于理论密度，表明高分子结晶中有非晶相与之共存。

伸展链晶是由完全伸展开的分子链平行地规则排列而形成的，晶片厚度和分子链长相当，其大小同分子量有关。这种晶体熔点最高，相当于无限厚片晶的熔点，被认为是高分子热力学上最稳定的一种聚集态结构。

4.2.3　晶态结构模型

1. 缨状微束模型

缨状微束模型又称为两相结构模型，此理论认为结晶高分子是部分高分子链段的规整排列，聚集体中有晶区和非晶区两相并存。晶区为规则排列的分子链段微束，其取向是随机的。在非晶区中，分子链则呈无序堆砌。晶区的尺寸很小，一根分子链可以同时穿过几个晶区和非晶区

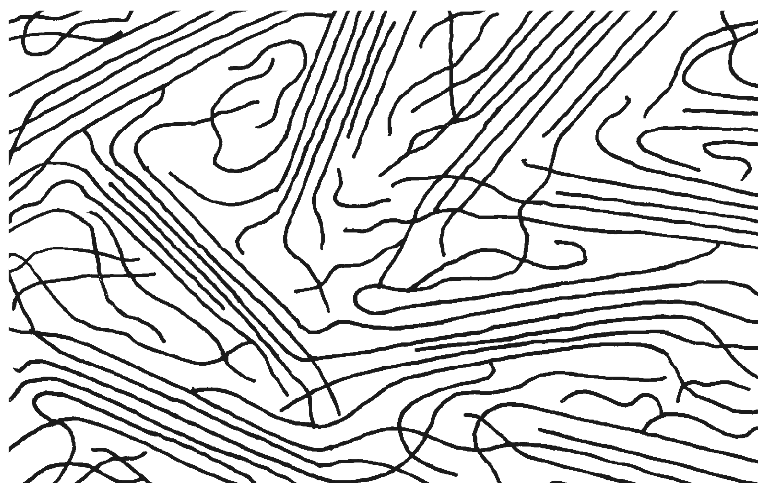


图 4 - 19　缨状微束模型示意图

缨束模型有效地解释了许多实验事实。例如：①由于不是整个分子链结晶，晶区尺寸同分子量无关，可以大大小于高分子的链长。②由于结晶和非晶两相共存，所以聚合物的宏观密度小于从晶胞组成出发计算的理论密度。在结晶高分子的 X 射线衍射图中，除了有晶态的衍射环之外，还同时有相应于非晶态结构的弥散环。③在拉伸中晶束发生取向，因而在 X 射线衍射图中出现圆环蜕化为圆弧的现象；而拉伸时非晶链的取向，提供了聚合物的光学双折射性。④结晶聚合物的熔融有较宽的熔限，这是因为微晶大小不一所致。因此，缨状微束模型自提出后得以在很长时期内被广泛地接受和采纳。

但是，研究工作的深入使缨状微束模型遇到了难以克服的困难。如按缨状微束模型，晶区和非晶区是不可分开的，但用苯蒸气处理癸二酸乙二醇酯球晶时，球晶的非晶部分可被慢慢溶蚀掉，最后剩下呈发射状的结晶部分。这表明结晶和非晶是可以独立存在的。尤其是由这一模型的概念来描述高分子单晶片的结构显然是不可能的。

事实上，以 X 射线研究晶体结构时，观察范围为零点几纳米到几纳米的区域，因而得到的只是晶体中原子排列乃至链段排列等微观结构信息，不可能观测到整个晶体这样的亚微观结构。20 世纪 50 年代后，电子显微镜技术被广泛用来研究高分子聚集态结构，可在微米、亚微米的尺寸上直接观察整个晶体的形态，为晶态高分子结构的深入研究提供了有力的手段。通过电镜观察，使人们能够看到高分子单晶的异常规整的外形，并可直接测定单晶片的厚度。通常晶片厚为 10 nm 左右，且经研究证明分子链轴方向同单晶薄片垂直，而伸展着的整个分子链可达 100 nm 以上，那么，从晶片中伸出来的大部分分子链到哪里去了呢？只能再折回到晶片中去。这就要求否定缨状微束模型，从而导致了折叠链模型的建立。

2. 折叠链模型

折叠链模型认为高分子结晶是由于高分子链的反复折叠形成的。这一模型的提出成功地解释了许多实验现象。根据折叠链模型，高分子单晶理所当然地可以有规则的几何外形和比分子链长小得多的厚度。同小分子结晶生成相似，高分子结晶可沿位错中心折叠生长不断盘旋，造成规则的螺旋形阶梯式结构。折叠链模型认为，球晶是以具有折叠链结构的小晶片为单元形成的球状多晶聚集体。由于高分子熔体的迅速冷却或其他条件的限制，小晶片不能进一步规整地发展成单晶，只好以某些晶核为中心同时向所有的空间方向发展，最终形成球状外形(图 4 - 20)。球晶中，晶片是沿径向延长的，因此分子链方向始终同径向垂直。光在聚合物中的传播速度同分子链的取向方向有关，平行于分子链的方向和垂直于分子链的方向具有不同的折光率，即存在双折射现象。在正交的偏振光下，球晶的分子链轴与起偏器或检偏器的特征方向平行时，将出现消光现象，因而形成黑十字消光图案。有时，片晶在辐射延伸的同时还可周期性地扭转

此产生的一系列消光同心环

为了验证折叠链模型，M.Tasumi 和 S.Krimm 把普通聚乙烯和全氘化聚乙烯混合，然后使之结晶，用红外光谱研究氘化链在晶体中的排列情况。分析结果表明：在混合的聚乙烯晶片中，氢化链和氘化链基本上呈有序排列，同图 4 - 23 设想模型相符。与此相对比，研究相应的混合正烷烃晶体的分子排列情况，发现晶片中氘化分子和未氘化分子呈无规排列。正烷烃结晶的晶片厚度与分子长度相当，故没有链折叠问题，而这时的排列是无序的。那么，聚乙烯的氢

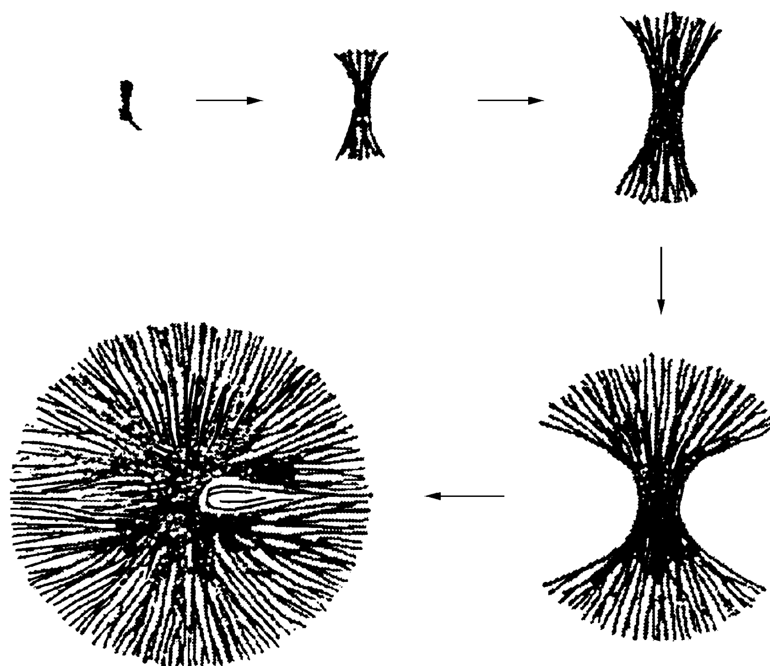
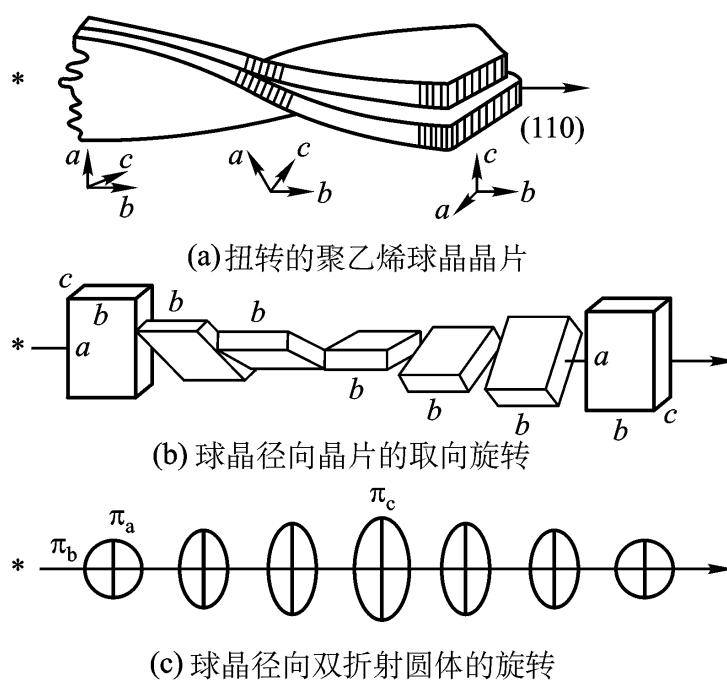


图 4 - 20　球晶的形成过程示意图



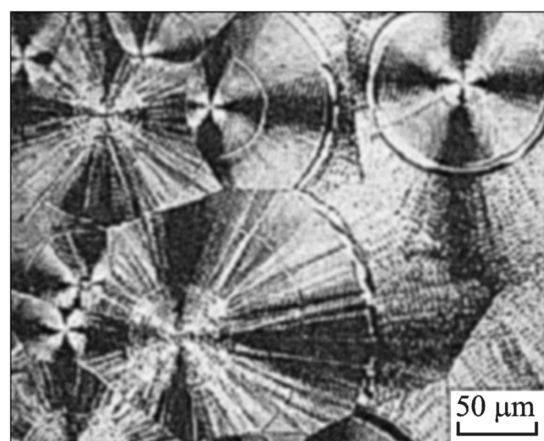
(a) 扭转的聚乙烯球晶晶片

(b) 球晶径向晶片的取向旋转

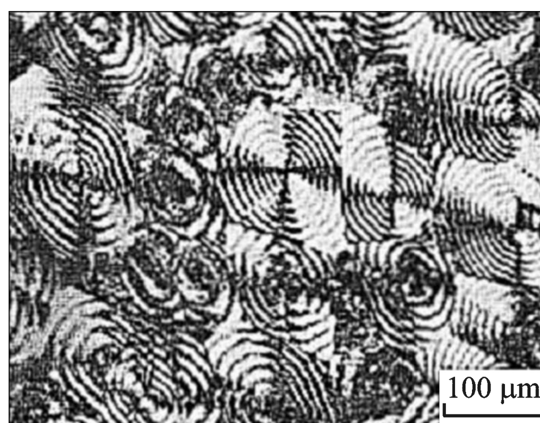
(c) 球晶径向双折射圆体的旋转

*：球晶中心；→：半径方向，生长方向

图 4 - 21　球晶晶片扭转及消光原理示意图



(a) 聚戊二酸丙二酯



(b) 聚乙烯

图 4 - 22　带同心环消光的偏光显微镜照片

链和氘链的规则排列可解释为在晶体中普通聚乙烯和氘化聚乙烯的分子链分别折叠并且交替堆砌。

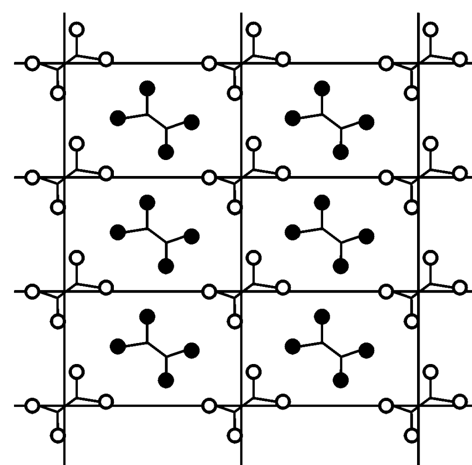


图 4 - 23　1∶1 混合的聚乙烯（○）和氘化聚乙烯（●）晶体的有序排列（a - b 投影）

Keller 最初提出的折叠链模型认为高分子链是近邻规整折叠的，链的曲折部分所占比例很小，非晶区部分是以不规则链段形式夹在片层之间

在高分子单晶中，仍然有可观的晶体缺陷。有些单晶片表面结构很松散，其密度远小于理想晶体的密度值。用 X 射线衍射测定单晶的结晶度约为 75%～85%，而用发烟硝酸蚀刻掉单晶表面后，测得其内部的 X 射线结晶度则接近 100%。这说明单晶表面上有很大比例的无序成分。作为规整折叠链的修正，Fischer 提出了松散的近邻折叠模型，认为晶片中同一分子链是相邻排列的，但是其转折部分不是短小而规则的，而是既松散又不规则[图 4 - 25(a)]

在多层次片晶结构中，无论 Keller 的近邻规整折叠，还是 Fischer 的近邻松散折叠，都会得出片层之间被无序部分充填而无任何联系的结论，为了研究球晶片层之间的联系，将聚乙烯与石蜡混在一起结晶，然后以溶剂抽提将石蜡溶掉，得到的电镜照片如图 4 - 26所示。可以看到晶片与晶片之间由许多伸展链束联结着。这种联结链束随聚合物分子量增加而增多，还与结晶速度有关，结晶速度越快，链束越多。因此可以想像，一根分子链不一定完全在同一个片晶中折叠，而是可以在一个片晶中折叠一部分之后再进入另外一个片晶中折叠，也可能同时在不同的片晶中折叠。因此有人认为，规整近邻折叠与松散近邻折叠只不过是折叠链中的特殊模式，实际情况下两种折叠都是可能的，在多层片晶中，分子链还可以跨层折叠，从而使片层之间可存在相互连接的分子链

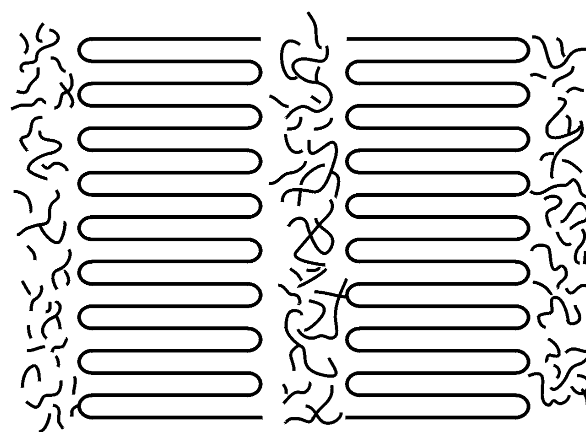
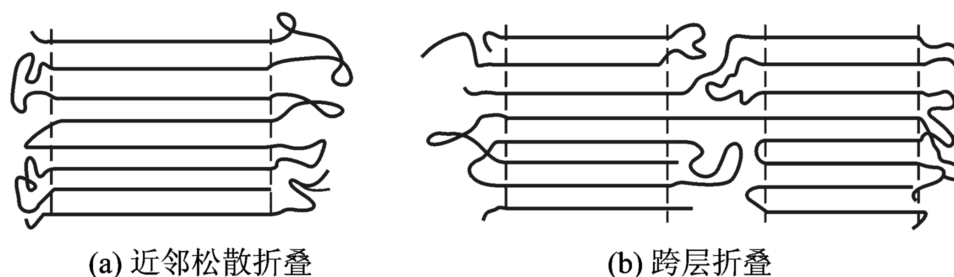


图 4 - 24　Keller 折叠链模型



(a) 近邻松散折叠　(b) 跨层折叠

图 4 - 25　Keller 模型的修正

高分子结晶的结构与形态具有多重性的特点，大都是晶相与非晶相同时存在于一个体系中，具有多样性的结构，Hosemann 总结了各种模型的特点，提出一个综合模型，包括结晶中链的不同状态和晶体缺陷，称之为隧道 - 折叠链模型，如图 4 - 27 所示。显然，这一模型具有一定的普遍意义。

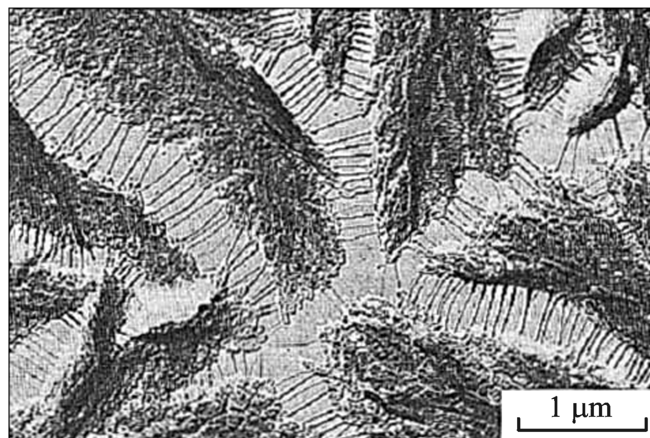


图 4 - 26　片晶之间的联系

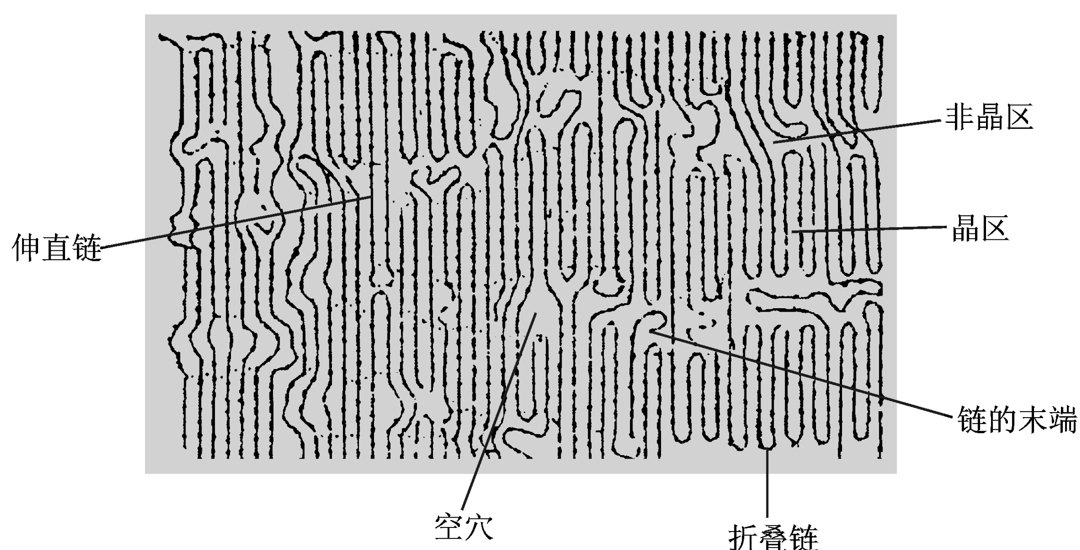


图 4 - 27　Hosemann 综合模型

3. 插线板模型

P.J.Flory 认为，高分子结晶时，分子链做近邻折叠的可能性是非常小的，以聚乙烯为例，它从熔体中结晶时速度很快，以至于大于分子链的运动速度，这样，结晶过程中通过分子运动而形成规整折叠是根本来不及的。为此，他在 20 世纪 60 年代初提出了“插线板模型”，认为分子链从片晶出来后，并不在其近邻处折回去，而是进入非晶区后，或者进入到另一晶片中，或者以无规方式再返回原晶片。因此，晶片之间因分子链的贯穿而联系在一起是必然的。一根分子链可以同时属于结晶部分和非晶部分。就一层片晶而言，分子链的排列方式同老式电话交换台的插线板相似，晶片表面的分子链像插头电线那样毫无规则，构成非晶区(图 4 - 28)

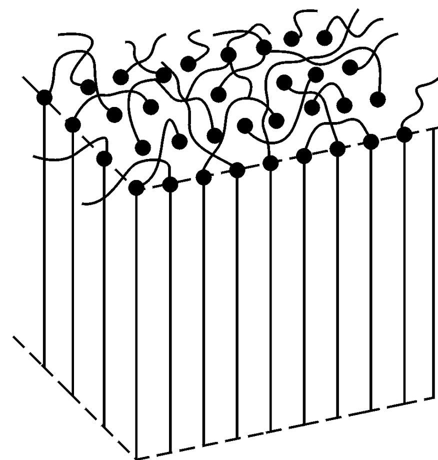
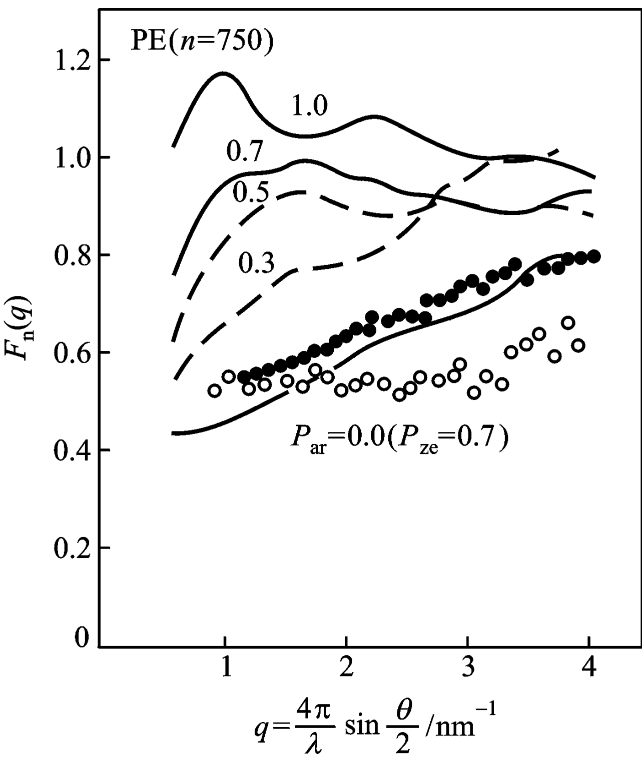


图 4 - 28　插线板模型

插线板模型得到了许多中子散射实验的支持。中子散射函数 $F(q)$

聚丙烯的中子散射实验结果同理论计算结果的比较。P_{ar} 为邻位折叠概率，它在 0.3 以上时理论计算结果同实验不符。同实验相近的是 P_{ar} 为零即无邻位折叠的情况。有力地说明了熔体结

晶中非近邻折叠占优势。



○，●：不同作者的实验数据

图 4 - 29　熔体结晶聚乙烯的中子散射函数

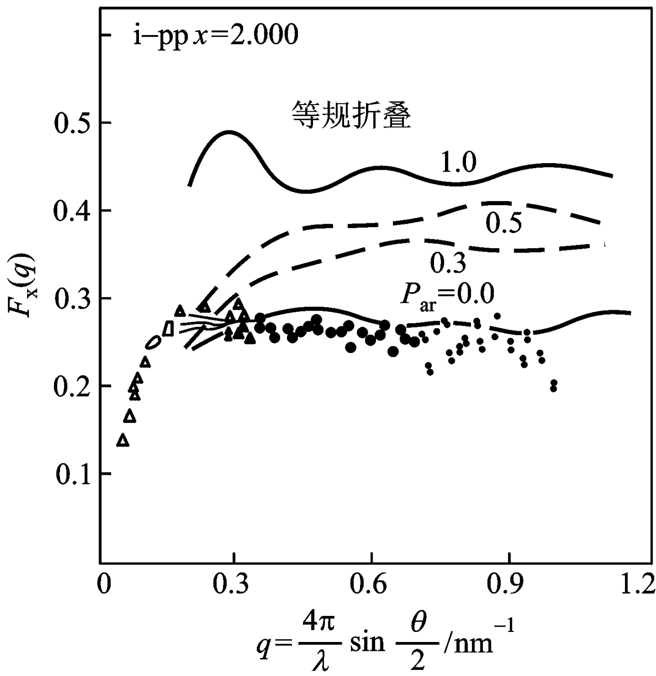


图 4 - 30　熔体结晶等规聚丙烯的中子散射函数

以中子散射的方法测定少量氘代高分子在普通高分子中的回转半径，表明结晶聚合物熔体同本体具有几乎相同的分子尺寸

必然同结晶前的熔体中的尺寸有较大的差别。而按照插线板模型，在结晶过程中，分子链只是做链段的局部构象调整进入晶格，整个分子尺寸不会有明显的变化，因为这时分子链可以基本上保持着它在熔体中的总体构象。

表 4 - 5　结晶聚合物熔体与晶体回转半径

聚　合　物	结 晶 方 式	$(\langle S^2\rangle/M)^{1/2}$	
		熔体	晶体
聚乙烯	熔体快速淬火	0.046	0.046
等规聚丙烯	熔体快速淬火	0.035	0.034
	139 ℃等温结晶	0.035	0.038
	快速淬火后 137 ℃退火	0.035	0.036
聚氧乙烯	熔体缓慢冷却	0.042	0.052
等规聚苯乙烯	140 ℃结晶 5 h	0.026～0.028	0.024～0.027
	以上处理后，再 180 ℃结晶 50 min	0.026～0.028	0.026
	200 ℃结晶 1 h	0.022	0.024～0.029

综上可见，在聚合物结晶过程中，分子链是如何折叠的这一问题还没有统一的观点。一般认为，聚合物的具体的结晶条件不同，形态也就不同，考虑结晶形态时，应该把它同生成结晶的条件联系起来。

4.“三相”结构

前面介绍的各种高分子结晶模型有一个共同特点，就是把结晶高分子聚集态看作是由晶相和非晶相这样“两相”组成的。分子链在聚集体中非此即彼，或者属于非晶部分，或者属于结晶部分。随着对聚合物结晶结构研究的深入，发现在结晶区和非晶区之间存在一个过渡区，或称之为中间相

区，又不同于完全无序的非晶区，其尺寸大小是不可忽略的，对聚合物的性能也有相当的影响，已经有一些实验证明了中间相的存在。1984 年 Flory 由统计力学出发，从理论上指出结晶与非晶之间应该有一个过渡区。按照这种观点，结晶聚合物的结构应当是由晶相、非晶相和中间相组成的“三相”结构。中间相结构的研究已经引起了人们的注意。

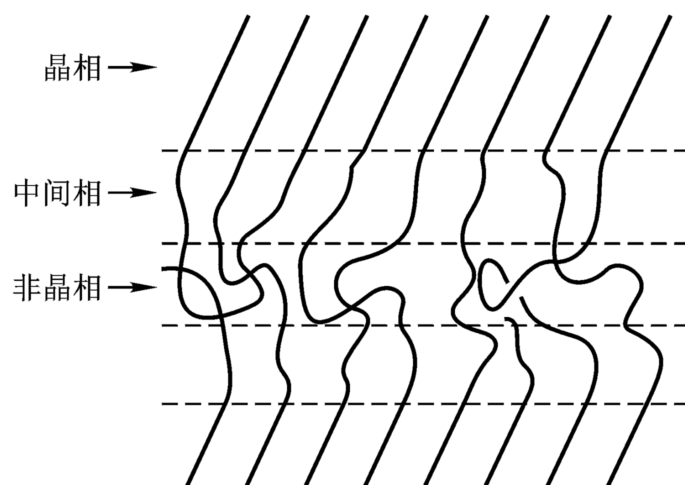


图 4 - 31 晶相 - 非晶相 - 中间相结构示意图

4.2.4 结晶完善性

1. 结晶的亚稳态

高分子的结晶过程是链结构单元从无序堆积到有序排布的相转变过程。按照热力学的观点，这一过程之所以能够发生，必然伴随着体系自由能的降低。我们已经知道，因结晶环境不同，可造成多姿多彩的结晶形态，而任何一个结晶模型都难以完整统一地描述这些形态。现在的问题是，在众多的高分子结晶形态中，是否有一种自由能最低因而也是热力学最稳定的相态？如果有的话，究竟哪种形态的自由能最低？高分子结晶为何最终没形成这种相态？

实际上，在一定条件下体系除了有最低的稳定状态外，还可能有自由能虽较稳定状态来得高但也能相对稳定存在的其他状态，这种状态称为“亚稳态”。亚稳态是否一定能最终转化成稳定状态，要受到热力学和动力学两方面因素的制约。从热力学角度来说，从亚稳态到稳态要克服一定的活化能垒，若体系的能量不足以克服这一能垒，那么它将在亚稳态滞留下来而不继续发展。就动力学而言，从亚稳态到稳态的转变过程需要一定的松弛时间，这一时间越长，亚稳态持续的时间也越长。这两方面因素可能同时起作用，也可能单独起关键性作用。高分子结晶之所以有多种形态，正是因为它可能停留在某种结晶亚稳态。

对分子量较低的聚氧化乙烯

折叠

n)，*n* 为折叠次数]

的。图 4 - 32 为窄分布 PEO *M* = 3 000)

明首先出现长度为 13.6 nm 的 NIF 晶体，该长度介于伸展链晶体 IF *n* = 0)

叠晶体 IF *n* = 1) (10.0 nm)

增厚和变薄两种过程来实现

NIF 片晶厚度增加，最终仍转变成两种 IF 晶体，但结晶温度足够高时仅有伸展链晶体存在(图 4 - 34)

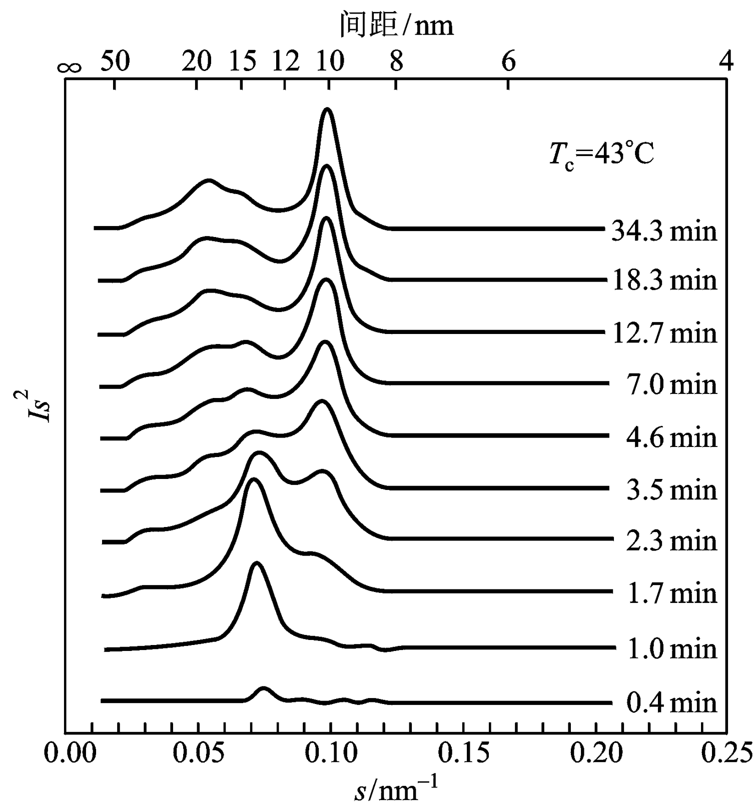


图 4 - 32　PEO **级份**　M_w = 3 000)

时间结晶的时间同步 SAXS **图**

(I:**散射强度**; s = 2sin θ/ λ)

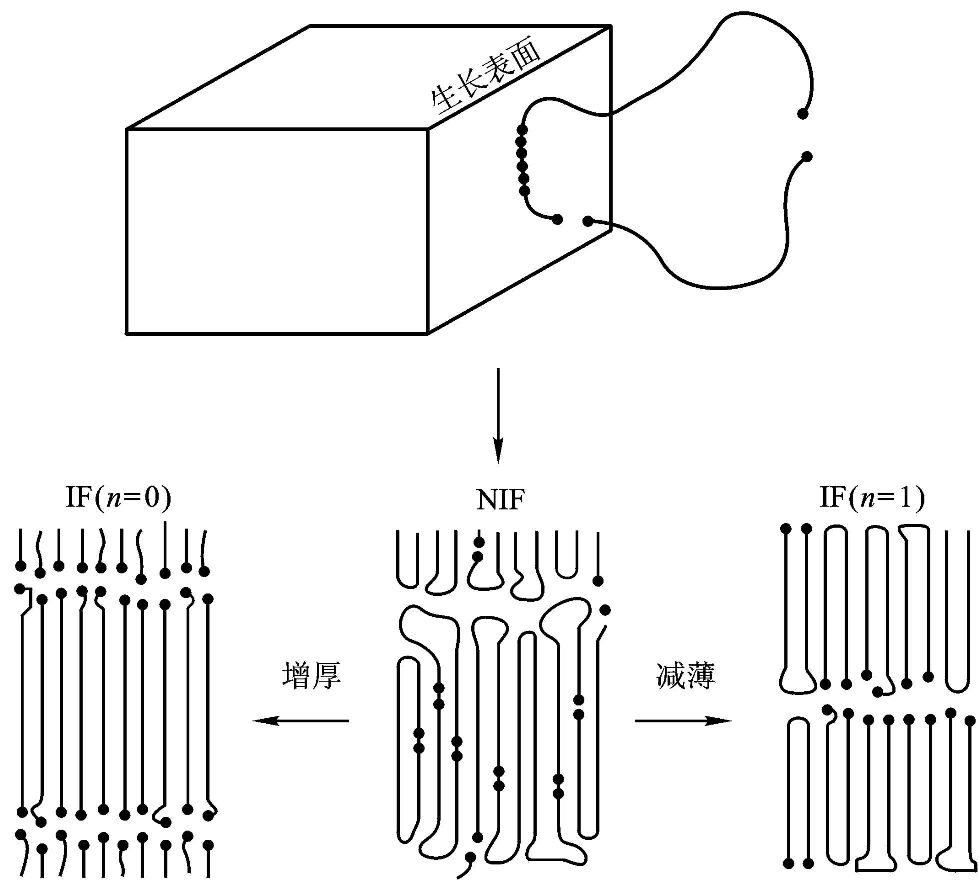
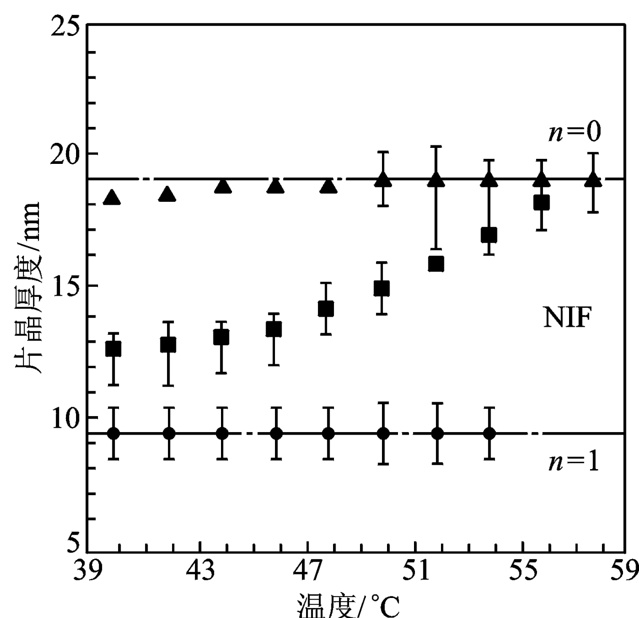


图 4 - 33　**低分子量** PEO **级份** NIF **晶体增厚和减薄过程的图解说明**



I：透射电子显微镜；●，■，▲：小角 X 射线散射

图 4 - 34 PEO 级份 M_w = 3 000）

结晶的 NIF 和 IF 晶体折叠长度

由以上结果可知，伸展链晶体是热力学最稳定的相态，一次折叠晶体是稳定性较差的亚稳态，而非整数链折叠

上看，PEO 齐聚物的结晶缺陷在于链端和链折叠部分，NIF 晶体链端可在晶体内部引入缺陷，完善性最差；一次折叠晶体链端在晶体表面，完善性较好；伸展链晶体表面只有链端而不存在折叠部分，完善性最好。可见晶体完善性同其热力学稳定性相对应，完善性最好的晶体相态也是热力学最稳定的晶体相态。

进一步增加 PEO 的分子量或增大其端基体积，实验发现，结晶过程中 NIF 晶态的滞留时间也随之增加。当分子量增加到足够大的数值后，体系将长期滞留在 NIF 晶态。就是说，对于通常的高分子结晶体系，一般最终达到的是其结晶亚稳态而不是热力学的最稳定形态。

至此，我们可以对高分子结晶复杂的形态结构和结晶模型问题做出较为完满的说明：高分子伸展链晶是最稳定的形态，但其形成要求高分子取伸展链构象。对于柔性乃至半刚性高分子而言，这一过程需要克服相当高的活化能垒，以至于温度高达熔点以上方能满足。既然温度高于熔点，那么体系在常压下必然处于熔融的非晶状态，需要增加体系压力使熔融态自由能增加到足够大时才能发生结晶相转变。因此，最稳定的高分子伸展链晶要在高温高压下才能得到，通常条件下只能得到亚稳态结晶。高分子在稀溶液中结晶速度较慢，为分子链的构象调整提供了较充足的时间，从而使之倾向于形成 Keller 的近邻规整折叠链模型所描述的片晶形态。溶液浓度越低、结晶温度越高、链活动能力越强，这种倾向性越大。在高分子熔体中，链运动受阻严重，而结晶速度很快，分子链可能来不及折叠即已排入晶区，从而倾向于形成 Flory 的插线板模型所描述的完善性最差的结晶形态。如果高分子本身结晶能力很差，结晶度较低，则可能仅形成小尺寸的结晶微区

之间，高分子结晶存在一系列完善程度不同的过渡形态。在通常的结晶条件下，高分子最终形成的晶态结构，将是各种综合制约因素允许的前提下所能达到的稳定性尽可能高因而也是完善性尽可能好的晶态结构。

2. 结晶度

高分子结晶通常处于亚稳态，都是不完善的；即使是热力学最稳定的伸展链晶体表面也是端基而不是结晶基元、分子链的化学结构缺陷还将在晶体内部引入缺陷。因此，结晶高分子的聚集态总是伴随有无序的非晶部分。结晶高分子原则上说是半晶高分子或部分结晶高分子。为了从总体上把握结晶成分的多少，提出了结晶度的概念。结晶度，顾名思义就是结晶程度的量度。如果把结晶聚合物分成结晶部分和非晶部分，那么，结晶度定义为结晶部分所占的质量分数 X_c^w 或体积分数 X_c^V：

$$X_c^w = \frac{W_c}{W_0} \times 100\% \tag{4-1}$$

$$X_c^V = \frac{V_c}{V_0} \times 100\% \tag{4-2}$$

式中 W_0 和 V_0 分别表示聚合物样品的总质量和总体积，W_c 和 V_c 分别表示结晶部分的质量和体积。

“纯”的聚合物结晶密度可由晶胞参数计算，它比纯的非晶密度来得大。结晶聚合物试样中，晶相和非晶相两相共存，其密度应在结晶和非晶的密度之间。假定样品中结晶部分与非晶部分的质量或体积有加和性，那么，通过密度或比容的测定即可计算结晶的含量。表 4-6 列出了部分聚合物的结晶密度 ρ_c 和非晶密度 ρ_a 的数据，两者比值大都在 1.1～1.2 之间。

表 4-6　结晶性聚合物的密度(单位：g/cm³)

聚合物	ρ_c	ρ_a	ρ_c/ρ_a	聚合物	ρ_c	ρ_a	ρ_c/ρ_a
聚乙烯	1.00	0.85	1.18	聚三氟氯乙烯	2.19	1.92	1.14
聚丙烯	0.95	0.85	1.12	聚四氟乙烯	2.35	2.00	1.17
聚丁烯	0.95	0.86	1.10	尼龙-6	1.23	1.08	1.14
聚异丁烯	0.94	0.86	1.09	尼龙-66	1.24	1.07	1.16
聚戊烯	0.92	0.85	1.08	尼龙-610	1.19	1.04	1.14
聚丁二烯	1.01	0.89	1.14	聚甲醛	1.54	1.25	1.25
顺聚异戊二烯	1.00	0.91	1.10	聚氧化乙烯	1.33	1.12	1.19
反聚异戊二烯	1.05	0.90	1.16	聚氧化丙烯	1.15	1.00	1.15
聚乙炔	1.15	1.00	1.15	聚对苯二甲酸乙二酯	1.46	1.33	1.10
聚苯乙烯	1.13	1.05	1.08	聚碳酸酯	1.31	1.20	1.09
聚氯乙烯	1.52	1.39	1.10	聚乙烯醇	1.35	1.26	1.07
聚偏氟乙烯	2.00	1.74	1.15	聚甲基丙烯酸甲酯	1.23	1.17	1.05
聚偏氯乙烯	1.95	1.66	1.17	聚氯丁二烯	1.35	1.24	1.09

结晶度可由多种方法测试，其中密度法最为方便。值得注意的是，聚合物的晶区和非晶区之间的界限并不很清楚。同一样品中存在着不同程度的有序状态，难以确切地指定哪部分属于结晶。虽然从定义上讲结晶度的物理意义是明确的，但不同的测试方法对应着不同的有序状态本质，或者说，“结晶”部分在不同的测试方法中有不尽相同的物理含义，因而所测得的结晶度有时会有很大差别。从表 4-7 中列出的数据可看出这种差别。为此，在指出某结晶聚合物的结晶度时，还须同时标明测试方法。

尽管结晶的界限难以确定，不同的方法测得的结果也无可比性，但结晶度作为衡量聚合物材料中结晶完善程度的参数，在聚合物的晶态结构同物理性能的关系的研究中所处的地位仍是十分重要的。

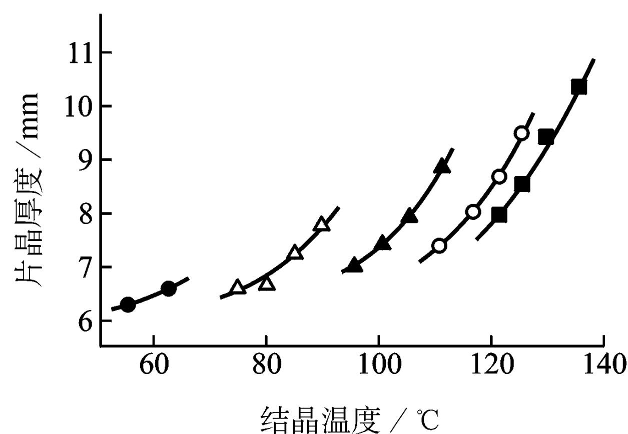
表 4-7　三种方法测定的结晶度

	纤维素	未拉伸涤纶	拉伸涤纶
密度法	60	20	20
X 射线法	80	29	2
红外光谱	-	61	59

3. 长周期

高分子结晶通常滞留在亚稳态，在分子链轴方向（*C* 轴）
制约只能延拓到有限长度，而另外两个方向则可较为充分的发展，因此亚稳态结晶的基本组成为片晶。结晶度较高时，片晶之间倾向于彼此平行排布。从局部上看，聚集态将呈结晶→非晶→结晶→非晶→…周期性变化。这一重复周期的长度称为长周期，它等于相间两片层的等同位置之间的统计平均距离或片晶平均厚度与非晶层平均厚度之和。

片晶厚度同结晶条件有关，例如随结晶温度的增加而增加
味着结晶的稳定性和完善性变好，而平均长周期将随之增大。因此，对某一聚合物结晶而言，长周期既是评价其结晶相态结构的重要参数，又是评价其结晶完善性的重要参数。



溶剂：　●：苯酚；△：间苯酚；▲：糠醇；○：苯甲醇；■：乙酰苯

图 4-35　溶液中聚乙烯片晶厚度与结晶温度 T_c 的关系

4. 高分子结晶的特点

综合上述讨论，我们总结一下高分子结晶的特点。

① 在绝大多数情况下，高分子以链的片段
分子晶体中不会出现立方晶系。

② 由于聚合物的长链特征，通常其结晶很难达到热力学最稳定的状态——伸展链晶，而是停留在各种综合制约因素允许的前提下所能达到的稳定性尽可能高的亚稳态。在聚集体中，高分子的晶态和非晶态往往两相共存，或者更确切地说，晶态、中间态和非晶态三相共存。

③ 由于高分子结晶处于亚稳态，使得高分子结晶比小分子结晶在形态上要复杂得多。描述晶体结构需要多重层次，不仅需要考虑其微观结构

微观形态，例如，结晶度、片晶厚度、中间相、长周期、球晶尺寸等。

4.2.5　结构因素对结晶能力的影响

聚合物的结晶能力指的是聚合物能不能够结晶、结晶条件是否容易满足以及可达到的最大结晶度。不同种类的聚合物其结晶能力可有很大差别。引起这种能力上的差别的根本原因在于高分子本身不同的链结构，在于高分子的链结构是否能够满足形成三维有序的结晶态所要求的条件。链结构对结晶能力的影响表现在以下几个方面。

链的对称性　晶体是一种有一定对称性的固体。高分子链的对称性越高越容易形成结晶，对称性差的高分子链则不易结晶。聚乙烯和聚四氟乙烯，其主链上全部由碳原子组成，碳的旁侧全都是氢原子或氟原子，对称性非常好。因而它们的结晶能力非常强，以至于我们无法得到它们完全非晶态的固体样品。它们所达到的最大结晶度也高于其他聚合物。聚乙烯的最大结晶度可高达95%，而一般结晶性聚合物的结晶度通常在50%上下。

对称取代的烯类聚合物，如聚偏二氯乙烯、聚异丁烯，主链上没有不对称碳原子，因而有较好的结晶能力。主链上含有杂原子的聚合物，如聚甲醛、聚酯、聚醚、聚酰胺和聚碳酸酯等，它们的分子链都有一定的对称性，故都是结晶性聚合物，但结晶能力要比聚乙烯弱。

链的规整性　对于聚 α取代烯烃类高分子，每个结构单元上都含有不对称碳原子，它们能否结晶呢？这要取决于高分子链的构型。无规立构聚合物的分子链不具备任何对称性和规整性，结构单元不能在空间周期性地排列，从而失去了结晶能力。采用自由基聚合方法合成的聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚乙酸乙烯酯等聚合物，链结构不规整，是典型的非晶聚合物。而用定向聚合方法合成相应的聚合物时，主链上的不对称中心按规则的方式排列，生成全同或间同立构的有规聚合物，使分子链具备必要的规整性以满足晶体结构的要求，因而具有一定的结晶能力。其结晶能力的大小同聚合物的规整度有关，规整度越高则结晶能力越强。

聚双烯类高分子主链上含有双键，因而存在顺反异构现象。如果其顺式和反式构型在分子链上呈无规排列，则没有结晶能力。通过定向聚合的方法合成全顺式结构或全反式结构的聚合物，高分子就能够结晶。而反式的对称性又优于顺式，因而具反式链结构的高分子结晶能力要强些。例如反式聚丁二烯和反式聚异戊二烯

二烯和顺式聚异戊二烯的结晶能力要强得多，正是后者的低结晶性使其成为很好的橡胶材料

产物的主要成分为反式结构，可以形成结晶。随聚合温度的升高，其他结构的含量增加，链的规整性下降，结晶能力减弱，在－40 ℃，10 ℃和40 ℃时聚合的产物，密度法测得其最大结晶度依次为38%，25%和12%。

需要指出的是，有的聚合物不具备上述对称性和规整性，但仍有相当强的结晶能力。自由基聚合合成的聚三氟氯乙烯，主链含不对称碳原子且构型不规整，但它不仅可以结晶，且结晶度甚至可达90%。一般认为这是氯原子与氟原子体积相差不大

整排列的缘故。无规聚乙酸乙烯酯完全不能结晶，它的水解产物聚乙烯醇也不具规整性，但可达30%的结晶度。认为这是羟基的体积不太大且有较强的极性造成的。总的来说，侧基体积

很大时，聚合物的结晶性对其规整性有严格要求。

共聚结构 无规共聚使得不同的结构单元混杂而形成高分子链，链的对称性和规整性都要遭到破坏，因而使结晶能力下降乃至完全丧失。但是，如果共聚单元的各自的均聚物都是可以结晶的，并且它们的晶态结构相同，则它们的共聚物也能够结晶，晶胞参数一般随共聚单元的组成不同而发生变化。当共聚单元的某一组分的含量占优势时，这一组分的均聚物若能结晶，那么共聚物中这种单元仍然可以形成同其均聚物结晶相同的结晶，因为共聚物中保持着这种单元的长序列。不过，结晶能力显然要有所削弱，这时含量少的共聚单元则作为缺陷而存在于另一种均聚物结晶的结构之中。

接枝共聚物的主链因支化效应通常使其结晶能力降低。而接枝共聚物的支链以及嵌段共聚物的各个嵌段则基本上保持其各自的特性。能够结晶的支链或嵌段可形成自己的晶区。

其他因素 高分子链从无序向有序调整需要分子链具有一定的柔性。因此，链柔性好的结晶性聚合物有利于晶体的生成。如聚乙烯具有很强的结晶能力，而主链上含有苯环的聚对苯二甲酸乙二酯因柔性差使结晶能力减弱，其熔体快速冷却可得到完全无定形结构的聚集态。

支化和交联既破坏链的规整性，又限制链的活动性，因此总是降低聚合物的结晶能力。随着交联程度的增加，聚合物可完全失去其结晶性。

分子间作用力通常降低链柔性，因而不利于结晶的生成。但是，一旦形成结晶，则分子间的作用力又有利于结晶结构的稳定。例如聚酰胺类聚合物结晶后可形成很强的分子间氢键，因而有相当稳定的结晶结构。

第三节 聚合物的结晶速度

4.3.1 结晶过程的跟踪

将熔融的结晶性聚合物冷却到一定温度，即可发生结晶作用。高分子的结晶过程同小分子一样，包括晶核生成和晶体生长两个步骤。关于晶核的生成方式，根据成核时有无异物的影响，可分为异相成核和均相成核。均相成核由熔体中分子链形成链束或折叠链而成为晶核，晶核在整个结晶过程中是不断生成的，由此发展成的晶体也就大小不等。异相成核是异物作为晶核，一般所有的晶核同时形成，由此发展成的结晶大小均等。但也有异相成核在结晶过程中不断生成的情况。聚合物熔体中一旦有晶核生成，分子链就能以晶核为核心做有序排列生成晶体，随时间的延续晶体不断长大。结晶过程中，聚合物的某些物理性质将随之发生变化。测量这些物理性质随时间的变化情况，可跟踪聚合物的结晶过程。

1. 偏光显微镜法

熔融态的高分子因链段取向的无规分布而呈现各向同性。一旦形成结晶，则呈各向异性，产生双折射现象，因此可用偏光显微镜通过目测或摄像来观察晶体生长过程。将聚合物试样置于偏光显微镜附带的控温载物台上等温结晶，通过单位时间内单位体积中生成球晶的数目的计算可获得晶核生成速度，直接测量球晶半径随时间的变化即得球晶的径向生长速度。晶体生长速度同温度有关，恒温条件下球晶的径向生长速度为一常数，半径 r 同时间 t 为线性关系

(图 4 - 36)

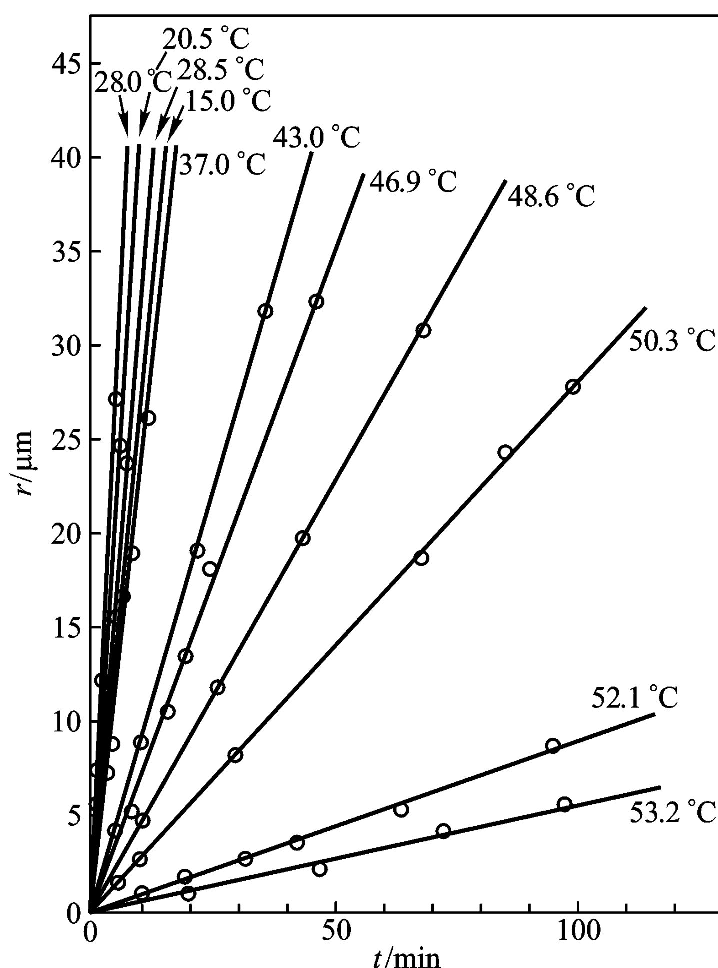


图 4 - 36 聚己二酸乙二酯

2. 膨胀计法

高分子结晶较非晶的密度高。一定质量的聚合物试样，结晶过程中随着结晶度的增加将发生体积收缩。利用这一性质，可通过膨胀计跟踪体积变化来跟踪结晶过程。把高分子试样和惰性跟踪液体一起装入膨胀计中，加热使聚合物熔融，然后将膨胀计移入恒温槽中，在预定温度下观察膨胀计的毛细管内的液柱高度随时间的变化。以 h_0、h_t 和 h_∞ 分别表示液柱的起始、t 时刻和最终的高度，如果毛细管内径是均匀的，则 $h_t - h_\infty$) $h_0 - h_\infty$)
试样体积的变化情况。它随时间的变化情况如图 4 - 37 所示，呈反 S 形，称之为等温结晶曲线。曲线上各点的切线斜率反映了体系的总体结晶速度。注意它同图 4 - 36 所示的结晶线增长速度是有区别的。

3. 解偏振光强度法

该方法是基于聚合物的光学双折射性质来跟踪结晶过程的。完全非晶的聚合物在正交偏振片之间，光不透过。随着结晶度的增加，透过的光强增大。解偏振光强度正比于试样的结晶度。以 I_0、I_t 和 I_∞ 分别表示结晶开始、t 时刻和终了时的解偏振光强度，那么以 $I_\infty - I_t$) $I_\infty - I_0$) t 作图，即可得到同膨胀计的测试结果类似的等温结晶曲线。

4. 动态 X 射线衍射

聚合物结晶的结构可用广角 X 射线衍射或小角 X 射线散射来研究。通常的 X 射线强度较弱，所需测试时间较长。近年发展起来的同步辐射装置可产生高强度 X 射线，使测试工作可在极短的时间内完成，从而能够跟踪聚合物的结晶或熔化过程。由广角 X 射线衍射强度可计

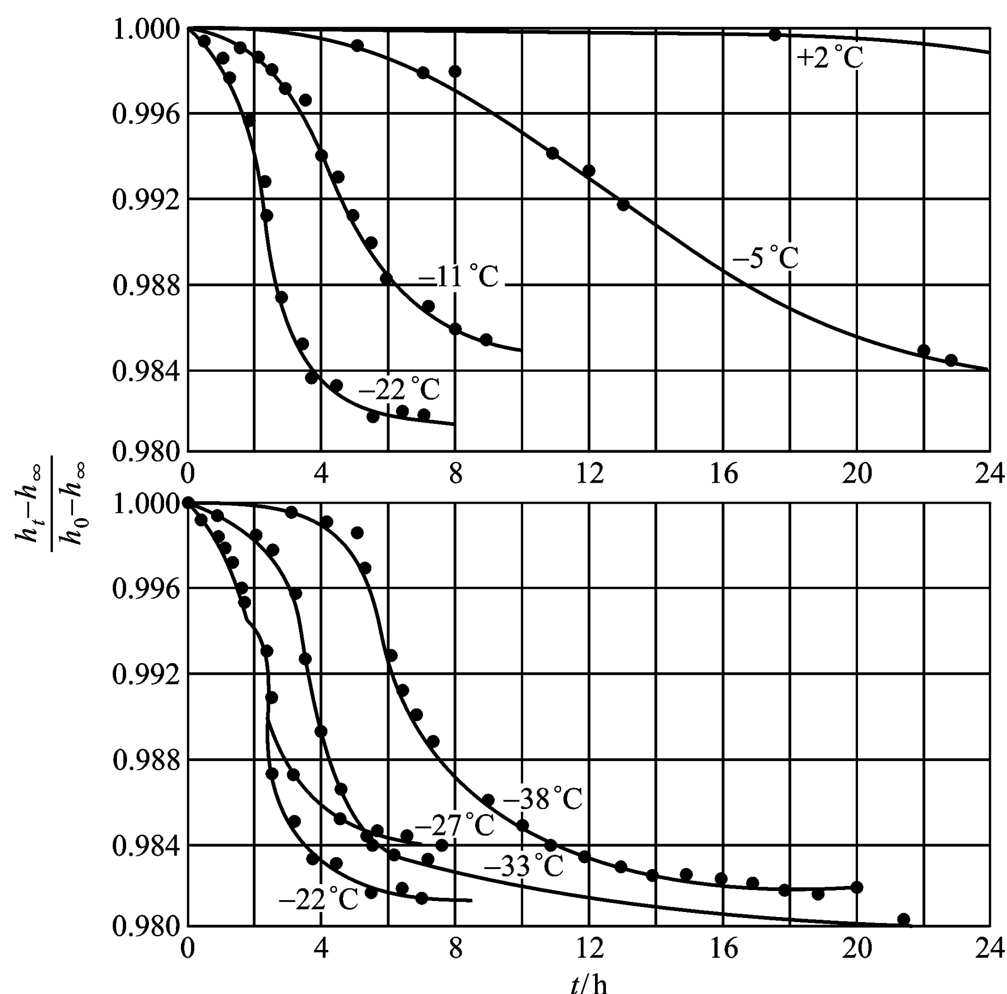


图 4 - 37 天然橡胶的等温结晶曲线

算结晶度。图 4 - 38 为同步辐射测试的 PET 样品的结晶度随时间的变化情况，所反映的结晶速度的变化规律同膨胀计的结果类似。

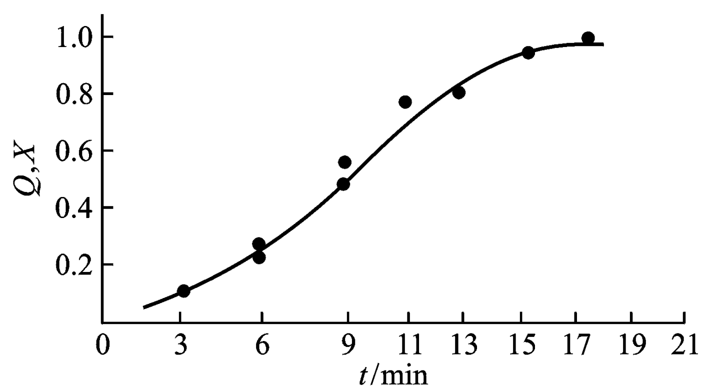


图 4 - 38 PET 等温结晶的结晶度随时间的变化 $T = 117$ ℃)

除了结晶度这一宏观性质外，这一方法的最大优势在于可通过小角 X 光散射测试研究结晶与熔化机理，跟踪结晶过程中片晶厚度、长周期等亚微观结构的变化。

4.3.2 Avrami 方程

在聚合物结晶过程中，结晶度随时间的延续不断增加，最后趋于该结晶条件下的极限结晶度，期望能在理论上来描述这一动力学过程。片晶的一维生长和球晶径向生长同时间是线性关系

动力学同生长维数和成核方式有关，可用 Avrami 方程来描述。下面我们用水波扩展模型来推导这一关系式。

雨滴落在水面上将生成一个个圆形水波等速地向外扩展。在水面上任选一参考点，问：在时间从 0 到 t 的范围内通过该点的水波数为 m 的概率 $P\quad m)$
雨滴数大于 m 时，$P\quad m)$ Poisson 分布

$$P(m)=\frac{E^m}{m!}\mathrm{e}^{-E}\qquad (m=0,1,2,3\cdots) \tag{4-3}$$

显然有

$$\sum_{m=0}^{\infty} P(m) = 1 \tag{4-4}$$

$$\langle m\rangle = \sum mP(m) = E \tag{4-5}$$

就是说，E 是到 t 时刻时通过任意点 p 的水波数的平均值。

把水波扩散问题作为结晶前期的模拟，让我们讨论薄层熔体形成“二维球晶”的情况。雨滴接触水面相当于形成晶核，水波相当于二维球晶的生长表面，当 $m=0$ 时，意味着所有的球晶面都不经过 p 点，就是说，p 点仍处于非晶态。根据式

$$P(0)=\mathrm{e}^{-E} \tag{4-6}$$

设此时球晶部分占有的体积分数为 V_c，则有

$$1-V_c=P(0)=\mathrm{e}^{-E} \tag{4-7}$$

下面求平均值 E，显然它应是时间的函数。先考虑一次性的同时成核的情况，它对应于所有的雨滴同时落入水面，到 t 时刻，水波前进的距离为 r，那么，以 p 点为圆心，以 r 为半径的圆面内的雨滴所产生的水波都将通过 p 点 4 - 39) 把这个面积称为有效面积，通过 p 点的水波数等于这个有效面积内落入的雨滴数。设单位面积内的平均雨滴数为 N，当时间由 t 增到 $t+\mathrm{d}t$ 时，有效面积的增量即图中的阴影部分为 $2\pi r\mathrm{d}r$，平均值 E 的增量为

$$\mathrm{d}E=N\cdot 2\pi r\mathrm{d}r \tag{4-8}$$

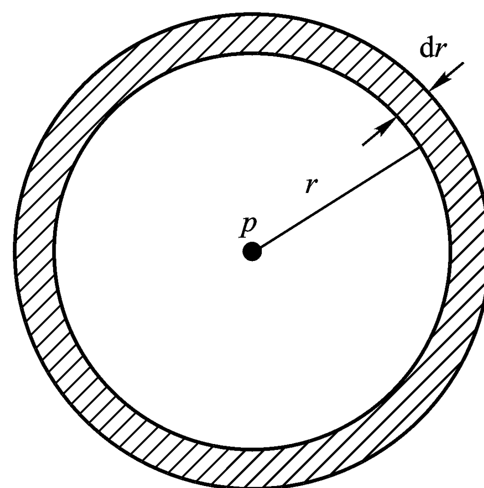


图 4 - 39 有效面积

若水波前进速度即球晶径向生长速率为 v，则 $r=vt$，对式 (4 - 8) 做积分得 m 的平均值同 t 的关系：

$$E=\int_0^E \mathrm{d}E=\int_0^{vt} N\cdot 2\pi r\mathrm{d}r=\pi Nv^2t^2 \tag{4-9}$$

代入式

$$1 - V_c = \exp(-\pi N v^2 t^2) \tag{4-10}$$

上式即为一次性成核，晶核密度为 N 时，结晶体系中的非晶部分同时间的关系。

如果晶核是不断生成的，相当于不断下雨的情况。设单位时间内单位面积上平均产生的晶核数即晶核生成速度为 I，到 t 时刻产生的晶核数 It。时间增加 $\mathrm{d}t$，有效面积增量仍为 $2\pi r\mathrm{d}r$，但需注意，并非有效面积内“所有”的水波都能通过 p 点，能否通过 p 点同落点 p 的距离及产生的时刻有关，只有满足 $t > r/v$ 的条件下产生的水波才是有效的，因此有

$$\mathrm{d}E = I\left(t - \frac{r}{v}\right)\cdot 2\pi r\mathrm{d}r \tag{4-11}$$

积分得

$$E = \int_0^{vt} I\left(t - \frac{r}{v}\right)\cdot 2\pi r\mathrm{d}r = \frac{\pi}{3} I v^2 t^3 \tag{4-12}$$

代入式

$$1 - V_c = \exp\left(-\frac{1}{3}\pi I v^2 t^3\right) \tag{4-13}$$

同样的方法处理三维球晶，这时把圆环确定的有效面积增量用球壳确定的有效体积增量 $4\pi r^2\mathrm{d}r$ 来代替，对于同时成核体系 N 为单位体积的晶核数)

$$E = \int_0^{vt} N\cdot 4\pi r^2\mathrm{d}r = \frac{4}{3}\pi N v^3 t^3 \tag{4-14}$$

对于不断成核体系，定义 I 为单位时间单位体积中产生的晶核数

$$E = \int_0^{vt} I\left(t - \frac{r}{v}\right)\cdot 4\pi r^2\mathrm{d}r = \frac{1}{3}\pi I v^3 t^4 \tag{4-15}$$

将上述情况归结起来，可用一个通式表示

$$1 - V_c = \exp(-kt^n) \tag{4-16}$$

式中 k 是同晶核密度及晶体一维生长速度有关的常数，称为结晶速度常数; n 是与成核方式和结晶生长方式有关的常数，在理想情况下，异相成核时它等于结晶生长维数、均相成核时它等于结晶生长维数加 1。式 4 - 16) Avrami 方程，最初用来处理金属结晶，后来发现可用来描述高分子的初期结晶过程。对式

$$\lg[-\ln(1 - V_c)] = n\lg t + \lg k \tag{4-17}$$

即 $\lg\ -\ln(1 - V_c)]$ n 和 k。这里需注意，从模型上看，V_c 是球晶的球面所包容的体积分数，因为球晶内部仍含有非晶态，所以它不是严格意义上的结晶度，但可认为它正比于结晶度。此外，在 Avrami 方程推导中我们假定 N 或 I 同时间无关，实际晶核生成情况是复杂的，若 N 或 I 是时间的函数，则 n 可能不满足理想情况的预期数值。表 4 - 8 中列出了不同结晶情况的 n 值。

表 4 - 8　Avrami 方程中的 n 值

结晶生长方式	成核方式*	n	结晶生长方式	成核方式*	n
A: 一维方式			圆片叠层	依热	≤3
线性	不依热	1	球状	不依热	3
线性	依热	2	球状	依热	4
B: 二维方式			球状，扩散控制	不依热	3/2
带状	不依热	≤1	球状，扩散控制	依热	5/2
带状	依热	≤2	球状	依热，耗尽	4→3
圆片	不依热	2	两步	不依热/依热	分步
圆片	依热	3	支化微纤	不依热/依热	1，2→更大
圆片，扩散控制	不依热	1	固体束	不依热	≥5
圆片，扩散控制	依热	2	固体束	依热	≥6
圆片	依热，耗尽	3→2	不完全圆球	不依热	2～3
C: 三维方式			不完全圆球	依热	3～4
微丝	不依热	≤1	结晶时体积收缩	不依热/依热	分步降低
微丝	依热	≤2	初期结晶后完整化	不依热/依热	增高
圆片叠层	不依热	≤2			

* 依热对应于不断成核，不依热为一次成核。

对于用膨胀计法跟踪的结晶过程，　$- V_c)$　　$h_t - h_\infty)/(h_0 - h_\infty)$
-1010 等温结晶数据的 Avrami 处理结果，可见在结晶前期
在结晶的最后部分同理论发生了偏离。

分析 Avrami 方程的推导过程，这种后期的偏离是可以理解的，因为生长着的球晶面相互接触后，接触区的增长即告停止。在结晶前期球晶尺寸较小，非晶部分很多，球晶之间不致发生接触，可以由式
体结晶速度就要降低，Avrami 方程将出现偏差。把符合 Avrami 方程的直线部分称做主期结晶，偏离之后的部分称为次期结晶。在次期结晶过程中，结晶来自于球晶表面未接触部分的继续生长，同时球晶内部结构也可能发生调整，使不完善部分进一步完善。次期结晶过程在体积收缩曲线上表现在尾部出现一个新台阶
入。

如果假定次期结晶时，Avrami 方程偏离主要因为球晶面相接触挤撞所致，而未相遇的部分的径向增长速度不变，则可对 Avrami 方程做如下修正。仍采用水波扩散模型，参考点 p 通过的水波数的分布为 Poisson 分布，但附加一个限制条件：只有未发生晶面相遇的部分才能继续生长。那么，在初期单位面积上可生长的球晶数为 N，而在后期则要扣掉发生挤撞部分，平均起来看相当于 N^* 个球晶是可增长的。一次成核时：

$$N^* = aN[P(0) + P(1)] = aN(E+1)e^{-E} \tag{4-18}$$

不断成核时：

$$N^* = aI\left(t - \frac{r}{v}\right)[P(0) + P(1)] = aI\left(t - \frac{r}{v}\right)(E+1)e^{-E} \tag{4-19}$$

式中 a 为校正因子。这里乘以　$P(0) + P(1)]$

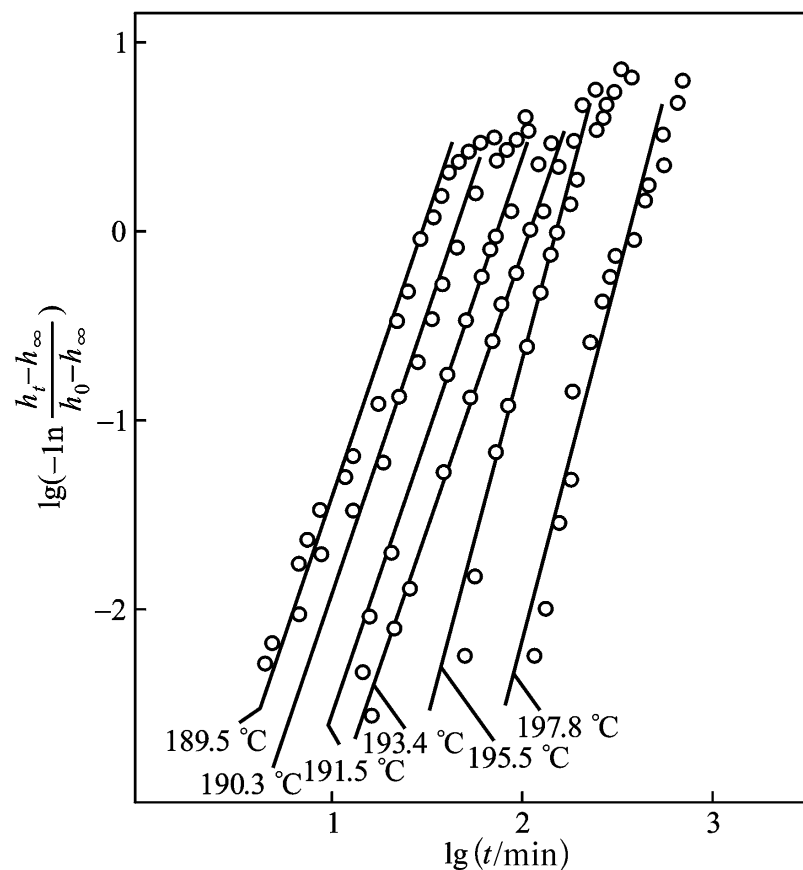
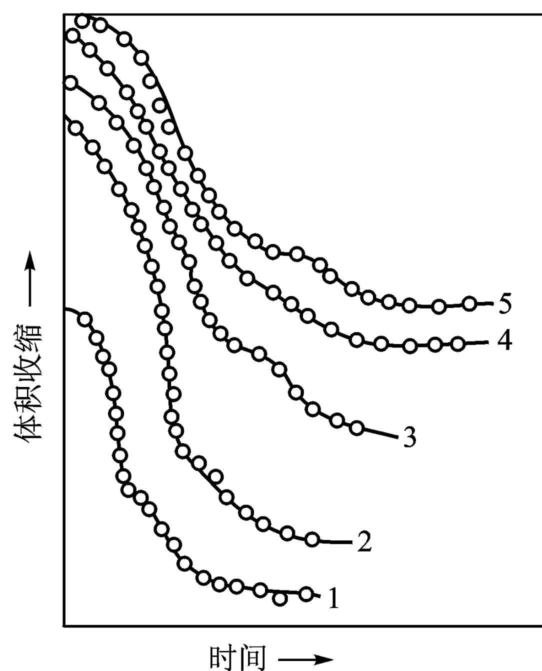


图 4 - 40 尼龙 - 1010 等温结晶的 $lg - ln\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty}$ 对 lg t 作图



1：聚对苯二甲酸乙二酯；2：高密度聚乙烯；3：低密度聚乙烯；

4：聚三氟氯乙烯；5：尼龙 - 6

图 4 - 41 几种聚合物的等温结晶曲线，可以看到明显的次期结晶

分的体积分数减小。晶面相遇

以便应用 Poisson 分布公式，我们假想它仍在“外延”，不过这种外延并不能引起 V_c 的任何变化，因此我们要从总的概率 $\sum P\quad m)$ 中把它们扣除。另外，式

也是合适的，因为这种情况下水波不相遇，$P\,(m>2)$　　$P(0)+P(1)$

以同时成核二维增长为例，时间增加 $\mathrm{d}t$，E 的增量

$$\mathrm{d}E = N^{*}2\pi r\mathrm{d}r = aN(E+1)\mathrm{e}^{-E}2\pi r\mathrm{d}r \tag{4-20}$$

将上式积分

$$\int_0^E \frac{\mathrm{e}^{E+1}}{E+1}\mathrm{d}E = \int_0^{vt} 2aN\pi\mathrm{e}\cdot r\mathrm{d}r \tag{4-21}$$

因为

$$1 - V_c = \mathrm{e}^{-E}$$

所以

$$E = -\ln(1 - V_c) \tag{4-22}$$

由

$$Q(V_c) = a\pi\mathrm{e}Nv^2t^2 = K_qt^2 \tag{4-23}$$

式中

$$Q(V_c) = \ln[1-\ln(1-V_c)] + \sum_{i=1}^{\infty}\frac{[1-\ln(1-V_c)]^i}{i\cdot i!} - 1.317\,9$$

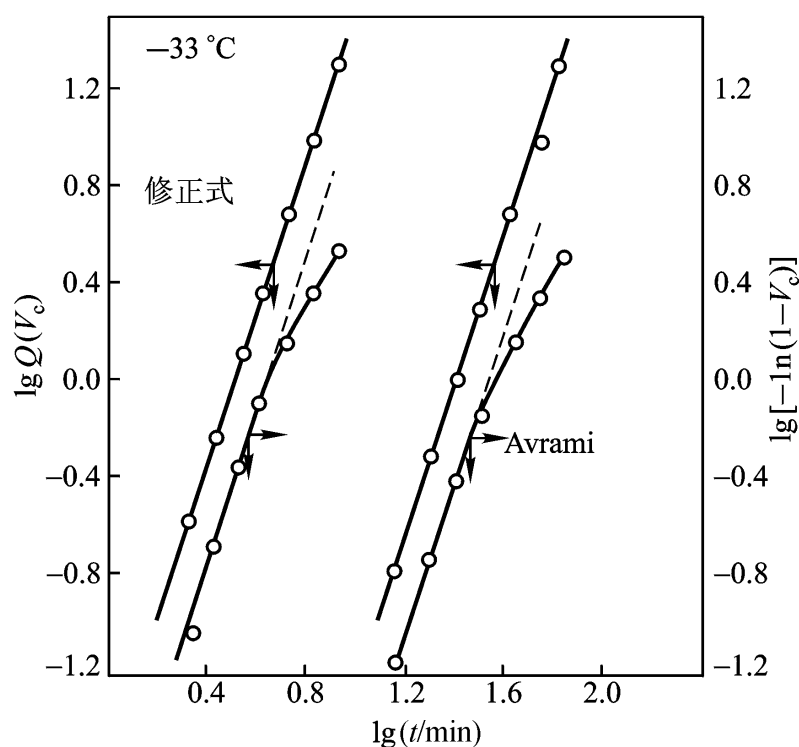
同样的方法处理其他体系，得到 Avrami 方程的修正通式

$$Q(V_c) = K_qt^n \tag{4-24}$$

式中 n 的物理意义与式

程　V_c 为 0.2～0.9 的范围内，改进后的方程均同实验符合，而 Avrami 原式在 0.7 左右出现偏离。

Avrami 方程的应用对象是等温结晶过程。对于非等温结晶过程，结晶速度是温度的函数。对此曾先后有十几种理论与数据处理方法提出，这里不做介绍，仅对温度对结晶速度的影响做定性讨论。



左：Ln - PB：稀土催聚的顺 1，4 - 聚丁二烯；

右：Ln - PB/ IR：稀土催聚的丁二烯与异戊二烯的共聚物

图 4 - 42　按修正式与 Avrami 原式作图

(B 与 IR 物质的量比 90/ 10)

4.3.3 温度对结晶速度的影响

高分子结晶的线增长速度可由图4-36的直线斜率来定义。而由膨胀法测量的总体等温结晶曲线，则可用体积收缩到一定数值时所需的时间来表征结晶的快慢。由于在结晶后期体积变化速率比较慢，故通常选用体积收缩到最大收缩的一半所需要的时间 $t_{1/2}$ 的倒数来表示结晶速度，该点的体积变化对时间比较敏感，因而误差较小。以 $t_{1/2}^{-1}$ 对结晶温度作图，便得到结晶速度-温度曲线。天然橡胶的 $t_{1/2}^{-1}$ - T 曲线如图4-43所示，在−25 ℃附近出现极大值，结晶速度最快。用偏光显微镜法测定的球晶径向生长速度对结晶温度作图，也发现有类似的情况。就是说，结晶的生长速度同温度关系很大，有一个最佳的结晶温度。

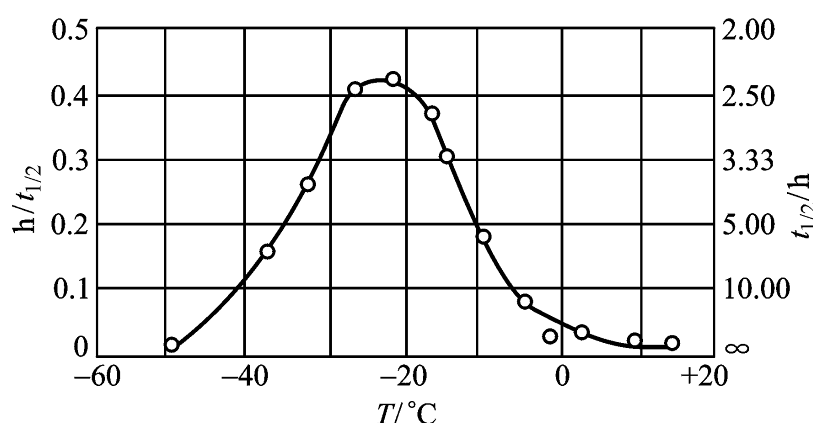


图4-43 天然橡胶的结晶速度与温度的关系

实验表明，结晶速度最大的温度 T_{max}同聚合物结晶的熔点有关，大约等于绝对温标熔点的0.8左右 $T_{max}\approx 0.8\,T_m$) T_m 和 T_{max}。

表4-9 几种结晶聚合物的 T_m 和 T_{max}(单位:K)

聚合物	T_m	T_{max}	T_{max}/T_m	聚合物	T_m	T_{max}	T_{max}/T_m
天然橡胶	301	249	0.83	尼龙-66	538	420	0.78
全同聚苯乙烯	513	448	0.81	尼龙-6	502	413	0.83
聚己二酸己二酯	332	271	0.82	聚氧化丙烯	348	290	0.83
聚己二酸丁二酯	380	303	0.78	全同聚丙烯	456	348	0.77
聚甲醛	456	358	0.78	聚对苯二酸乙二酯	540	453	0.84

产生上述现象的原因可由温度对结晶作用的影响予以说明。无论是晶核形成还是晶体的生长，其速度都在两个方面受温度的影响。为了形成结晶，一方面分子链要具有足够的能量，使自身能够调整构象、发生迁移并产生适当的堆砌，这就要求有足够高的温度。把链段能够运动的最低温度称为玻璃化温度 T_g，在此温度以下，分子链的大尺寸运动被冻结，不可能发生结晶作用；另一方面，温度太高时，分子链的热运动过于激烈，在熔点 T_m 以上，晶体已经不能稳定存在。就是说，结晶作用只能发生在玻璃化温度 T_g 和结晶熔融温度 T_m 之间。均相成核的成核速度和晶体的生长速度对温度的依赖关系也不尽相同，成核速度的极大值在 T_g 附近，

而晶体生长速度的极值则更靠近 T_m，结晶温度范围限制在两条曲线的交叠区域，两者的共同作用使体系有一个结晶速度最大的温度 T_{max}。下面把 T_m 到 T_g 之间的温度区间划分成四个区域来说明结晶的情况

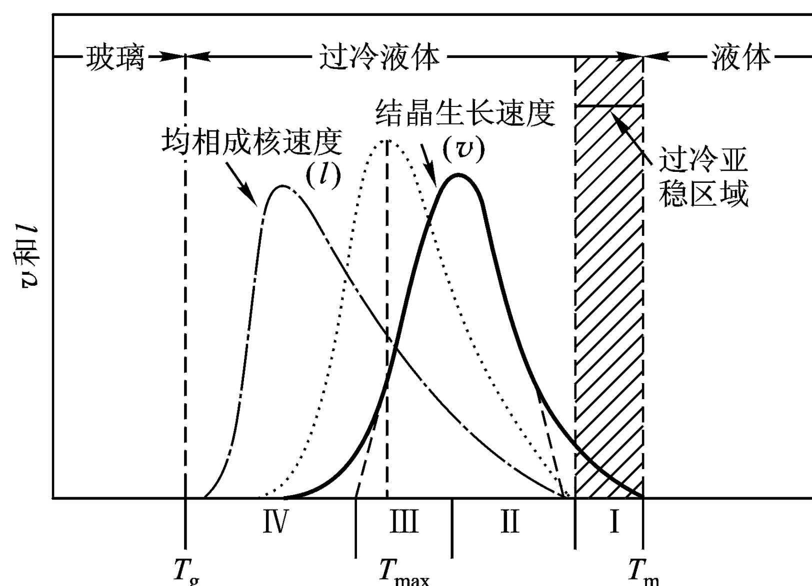


图 4 - 44　结晶速度同温度的关系

Ⅰ区，T_m 以下 10～30 ℃范围内。称这一区域为过冷区
的热力学稳定性差，更易熔融，因而该这区间内难以形成稳定的晶核，成核速度近于零，即不能发生熔融聚合物的结晶。

Ⅱ区，温度较Ⅰ区更进一步降低，晶核的稳定性增加，且一旦形成晶核，由于链扩散较容易，晶体会很快地增长。但是成核速度较低，结晶速度由成核作用控制。

Ⅲ区，成核速度和晶体增长速度都有较大的值，结晶速度很大，在适当温度下，两者的最佳匹配导致最大结晶速度。

Ⅳ区，结晶速度随温度的下降而下降。由于链活动能力逐渐降低，首先是晶体生长然后是使晶核生成作用受阻，结晶作用由晶体生长步骤控制。

温度对结晶速度的影响可由下式描述：

$$V_c(T) \propto \exp(-\Delta G_D/RT)\exp(-\Delta G^{\neq}/RT) \tag{4 - 25}$$

其中 ΔG_D 是链段排入晶体的活化自由能，它反比于温差 $T-T_g$)　　$G^{\neq}$ 是链段形成稳定晶核的活化自由能，它反比于过冷度 T_m-T)　　$T_m-T)^2$ 。结晶温度在 T_g 附近，第一项
起关键作用，而在 T_m 附近，第二项

研究结晶速度同温度的关系，意义十分重要。有时为了提高结晶度，需要将样品在一定温度下进行热处理

然冷却

成核速度慢，单位体积内成核的数目少，球晶可长得较大，完善程度较高。反之，在接近 T_g 的温度下结晶，成核速度很快，则得到完善程度较低且尺寸较小的球晶。由此可达到控制产品性能的目的。

4.3.4　影响结晶速度的其他因素

1. 高分子链化学结构

高分子链的化学结构上的差别是影响其结晶速度大小的根本原因。它一方面决定了分子链构象调整与迁移的难易，另一方面决定了有序堆砌的晶体结构是否稳定。一般来说，凡是有利于提高结晶能力的结构因素都有利于结晶速度的提高。链结构越简单、对称性越高、取代基空间位阻越小、规整性越好，则结晶速度就越大。而分子的极性增加、侧基体积增大或分子主链含苯环等刚性单元等因素则使结晶速度下降。从表 4 - 10 列出的几种聚合物的球晶径向生长速度可以看出结构对结晶快慢的影响。

表 4 - 10　一些聚合物的最大球晶生长速度(单位:$\mu m \cdot s^{-1}$)

聚　合　物	生 长 速 度	聚　合　物	生 长 速 度
聚乙烯	8.3×10^{4}	等规聚丙烯	3.3×10^{2}
尼龙 - 66	2.0×10^{4}	聚对苯二甲酸乙二酯	1.7×10^{2}
聚甲醛	6.7×10^{3}	等规聚苯乙烯	3.8
尼龙 - 6	2.5×10^{3}	聚四氟乙烯	5×10^{2}
聚四甲基对苯撑硅氧烷	3.5×10^{2}	聚 4,4′- 异丙叉二苯撑碳酸酯	6.2

比较不同聚合物的最大结晶速度 v_{max}的对数和最大结晶度 X_{max}，发现两者近似呈线性关系，结晶速度快的聚合物可达到的最大结晶度也高

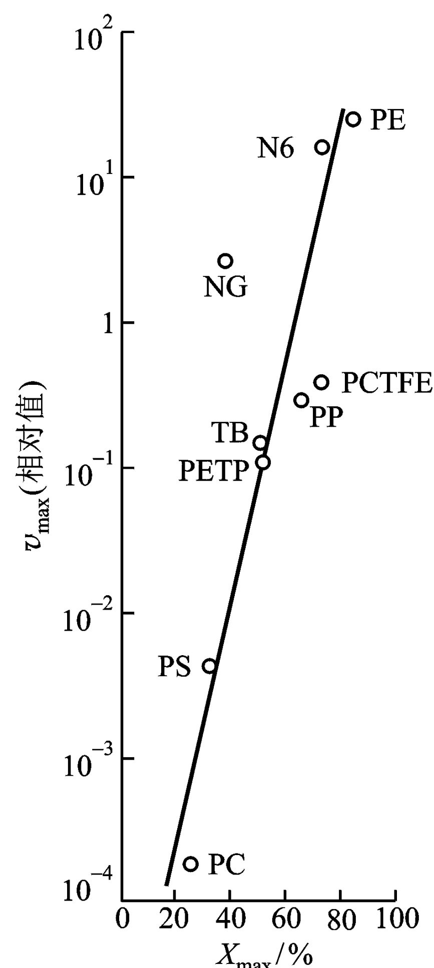


图 4 - 45　最大结晶速度 v_{max}与最大结晶度 X_{max}的关系

2. 分子量

对于同一种聚合物，在相同的结晶条件下其分子量将影响到链活动性从而影响结晶速度。分子量越低，链越容易活动，结晶速度越大

根据四种聚合物的数据，总结出下列关系

$$\lg v = K\langle M\rangle_w^{-1/2} \tag{4 - 26}$$

式中 v 为结晶速度，$\langle M\rangle_w$ 为重均分子量，K 为同聚合物结构有关的常数。

3. 外力、溶剂及杂质的影响

外部应力作用不仅能改变结晶高分子的结晶形态，而且影响其结晶速度。在熔点以上，常压下高分子处于熔融态，即结晶速度为零。但如果把它置于高压下则可以发生结晶作用。例如聚乙烯　T_m = 135 ℃)

上就会发生结晶。拉伸也具有加速高分子结晶过程的作用。例如天然橡胶在室温结晶速度非常慢，在 0 ℃下结晶也需要数百小时，但如果拉伸它，则立即可产生结晶。又如聚异丁烯，通常在

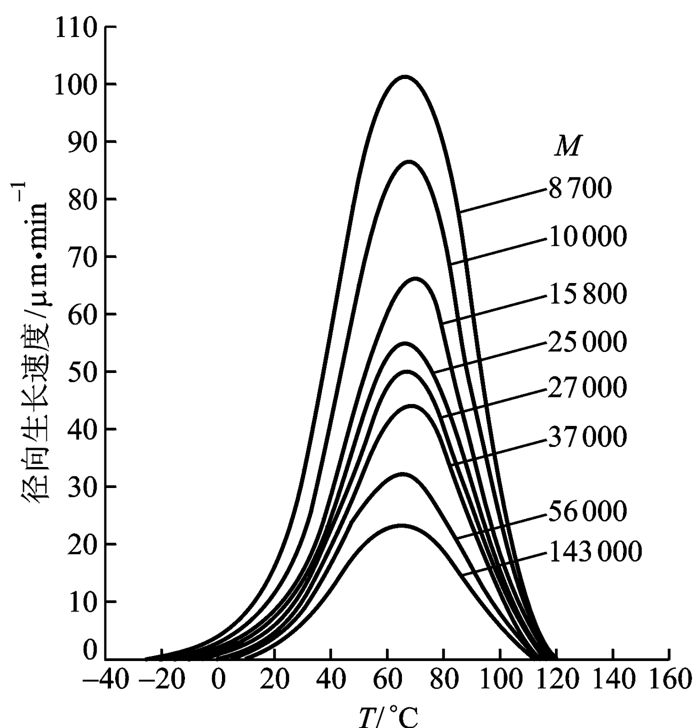
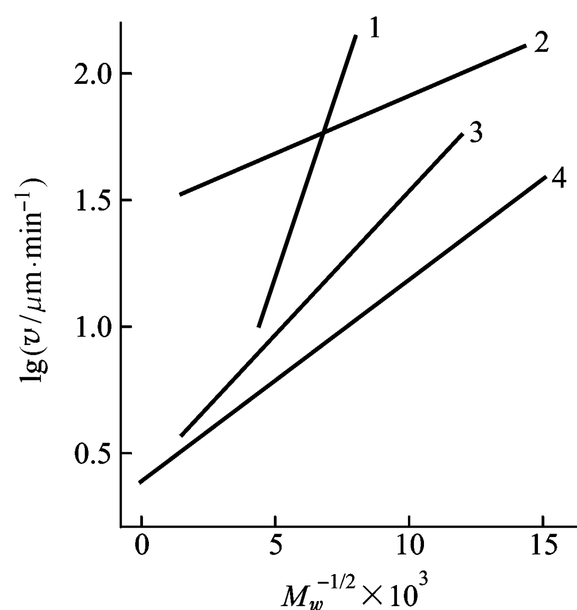


图 4 - 46　聚甲基硅苯硅氧烷的分子量对球晶生长速度的影响

任何温度下都不出现结晶，但拉伸可使之结晶。拉伸引发结晶可由以下热力学分析来说明：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{4 - 27}$$

只有体系的自由能减小的过程才能自发地进行。结晶过程通常是放热过程，ΔH 为负值，对结晶有利。但是结晶又是链堆砌从无序到有序的变化，熵减小，ΔS 为负值，不利于结晶的自发进行。在拉伸状态下结晶时，结晶之前分子链的构象数即微观状态数因为取向作用显然要比未拉伸未取向时的微观状态数来得少。因此，同未拉伸时的结晶过程相比，拉伸状态下结晶的 ΔS 的绝对值要小些。就是说，在同样的温度下，自然状态可能有 $\Delta H > T\Delta S$，而通过拉伸可使 $\Delta H < T\Delta S$，从而使ΔG 为负值，使结晶过程得以自发进行。换言之，拉伸对结晶有利。



1：聚对苯二甲酸乙二酯；2：聚乙烯；
3：反式聚二甲基丁二烯；
4：聚苯撑四甲基硅氧烷

图 4 - 47　分子量对结晶速度的影响

有些小分子溶剂可诱导结晶，对结晶有促进作用。如聚对苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯的结晶速度很慢，只要过冷度稍大，就易形成无定形状态。但是，把它们的无定形透明薄膜浸入适当的有机溶剂中，就会发生结晶作用使薄膜变得不透明。一般认为这是因小分子的渗入增加了高分子链的活动力所造成的。

杂质对高分子结晶速度的影响比较复杂，有些杂质起稀释作用使结晶速度下降，有些杂质起成核剂的作用。加入成核剂将大大增加结晶速度，相应的球晶尺寸则要减小。

第四节 聚合物结晶的熔融

4.4.1 结晶熔融过程

将结晶聚合物加热到一定温度，结晶将熔融，最终全部转化为无定形的高分子熔体。高分子结晶形态上多呈多层片晶结构，片层之间为非晶部分。把聚乙烯片晶加热，以小角 X 射线散射测量其结晶部分和非晶部分的平均厚度，发现在很宽的温度范围内，厚度基本保持不变，达到一定温度以上时，继续升温则使结晶层平均厚度明显降低，而非晶层的厚度大大增加
4 - 48)
部。

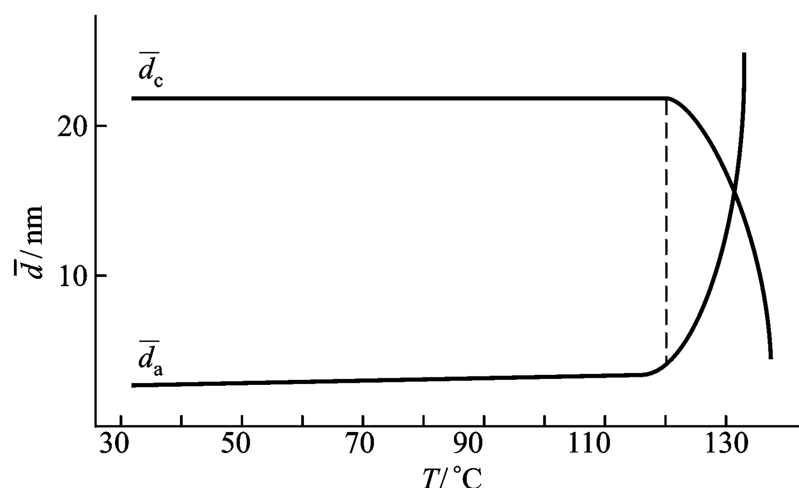


图 4 - 48 不同温度下聚乙烯晶片中结晶部分和无定形部分的平均高度

但是，用同步辐射产生的 X 射线做小角散射跟踪取向态顺 1, 4 - 聚丁二烯结晶的熔化过程，测定平均片晶厚度、平均长周期等晶体结构参数随熔化时间的变化。发现聚合物取向结晶后其熔化过程分为三个阶段：首先，在熔化初期，片晶的数均厚度保持不变，但长周期增加，即非晶层的平均厚度增加，表明此阶段片晶层数降低，意味着片晶发生了横向尺寸的减少；随后，片晶的平均厚度$\bar{d}_c$减少，这时长周期基本不变，即发生片晶厚度的减少而非晶层厚度增加，这意味着发生晶体表面的熔化；最后是整个晶体的熔化。这一过程与图 4 - 48 的聚乙烯熔融过程的差别在于发生片晶由表层向内熔化之前发生了片晶横向尺寸的减少。从上述两实验可见高分子结晶熔融过程中片晶发生横向和纵向的尺寸减少都是可能的，熔融机理可能同结晶条件和聚合物结构有关。

在高分子结晶的熔融过程中，伴随着晶体尺寸、结晶度等晶态结构参数的变化，体积、焓等热力学函数发生大幅度的改变。图 4 - 49 的
体积随温度的变化曲线。小分子在熔融过程中体积的突变发生在 0.2 ℃左右的温度范围内，而高分子的突变则发生在一个较宽的温度区间，在整个区间内出现边熔化边升温的现象。把高分子结晶完全熔化时的温度称为熔点，记做 T_m，把高分子结晶从开始熔化到熔化完全的温度范围称为熔限。

热力学上的状态转变，可分为一级、二级乃至更高级。对自由能 G 而言，选择温度 T 或

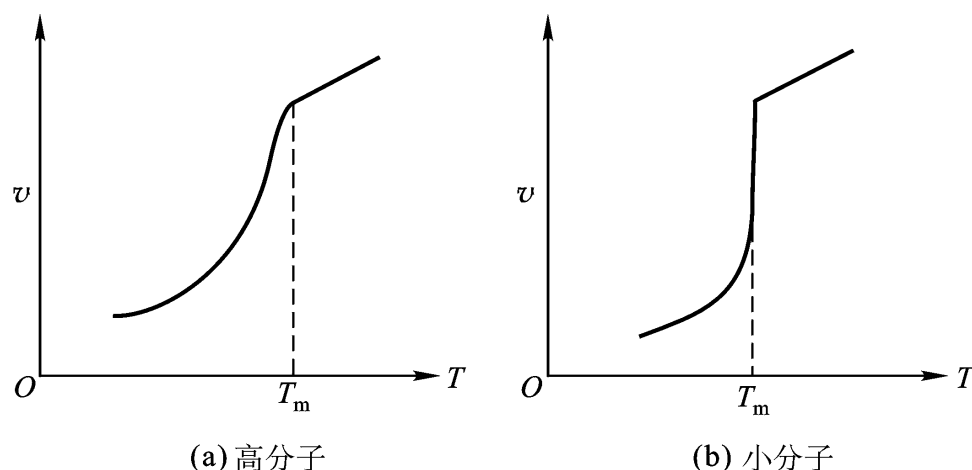


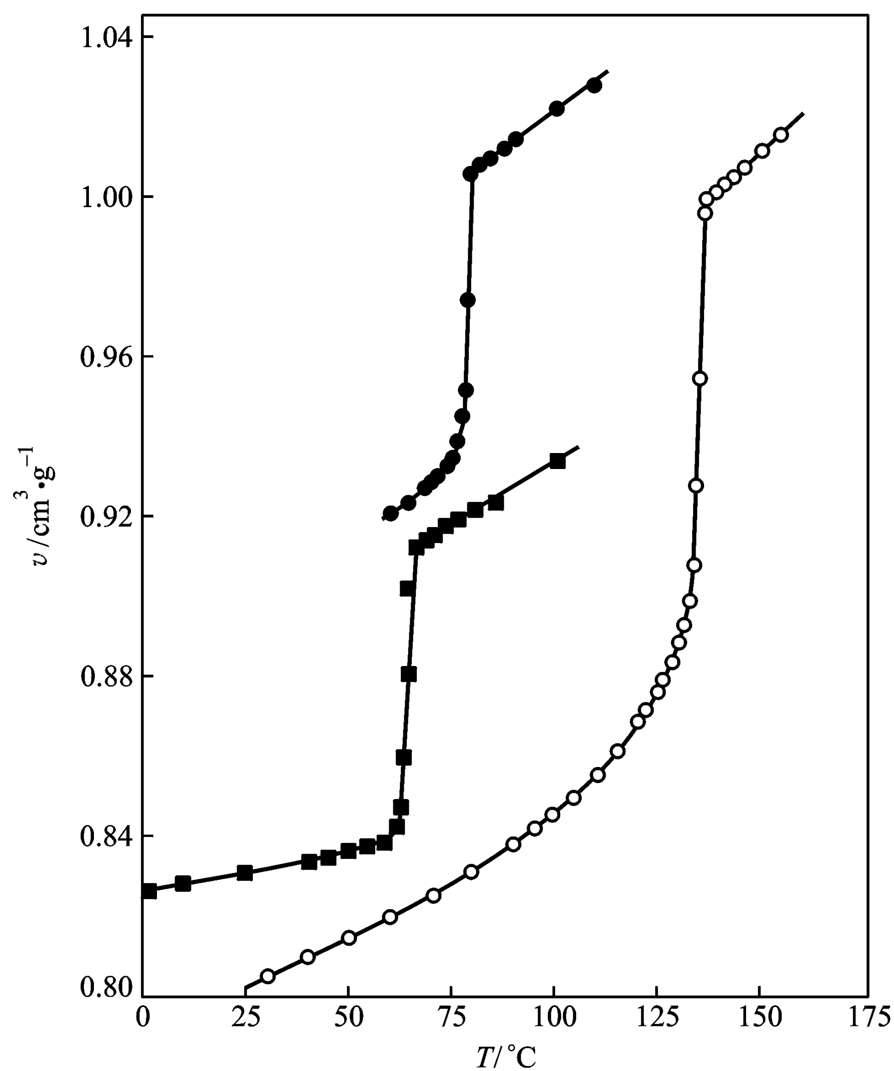
图 4 - 49　结晶熔融过程中的体积 - 温度曲线

压力 p 作为变数，那么，可把 n 级转变定义为 G 对 T 或 p 的 n 级导数将出现不连续。由下列热力学关系:

$$H = G - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p,\quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p,\quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \qquad (4-28)$$

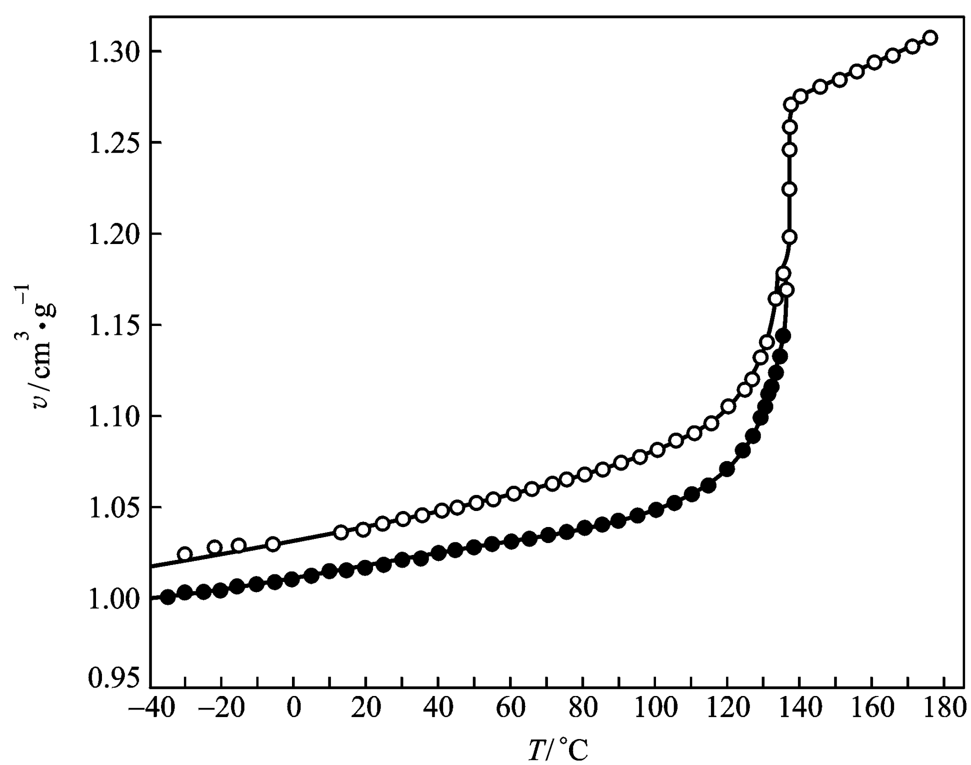
可知，对于一级转变过程，焓、熵和体积将出现不连续变化。因此，小分子结晶的熔融属于热力学的一级相转变过程。高分子结晶在熔融时，体积不是在 T_m 附近敏锐地突变，而是有一定的熔限。那么，高分子结晶的熔融是不是热力学上的一级相转变呢？为了弄清这一问题，采用缓慢升温的办法来研究高分子结晶的熔融过程。比如温度每升高 1 ℃，便保持恒温直到体积不再发生变化，这往往需时很长，待体积恒定后再测定比容值。然后再升温 1 ℃，再重复上述过程。如此进行下去，直接结晶完全熔融为止。结果表明，用这种方法测定的体积随温度的变化同不连续跃迁的过程十分接近。熔融主要发生在 3～4℃的较窄的温度范围内，且在熔融终点，V - T 曲线也发生明确的转折
一聚合物在不同条件下结晶，以缓慢升温的办法测量体积随温度的变化，结果表明它们的熔限都很窄且有完全相同的熔点
能有差别，但缓慢升温处理可将这种差别消除。

高分子结晶熔融过程中的熔限的宽窄同高分子结晶的形成条件密切相关。在结晶过程中，环境的变化使得聚合物中含有一系列完善程度不同的晶体。因为在结晶过程中，分子链可能来不及做充分的调整以达到最稳定的状态就被固定下来，使得结晶可停留在不同的亚稳态上。越是不完善的晶粒稳定性越差，在较低的温度下就能熔化。随着晶体完善程度的增加，熔化温度逐渐升高，最终熔化的即是热力学上最稳定的晶体，因此，在通常的升温速度下，高分子结晶有较宽的熔限。图 4 - 50、51 所示的缓慢升温的情况下，不完善的晶粒先熔融，在稍高的温度下还能再结晶，成为更完善更稳定的晶体，因为缓慢升温过程为其再结晶提供了足够的时间。随升温过程的进行，较不完善的晶体不断向较完善的晶体转化。最后，所有较完善的晶体都在较高的温度下在较窄的温度范围内被熔融，从而在体积
类似的急剧变化和明显转折。就是说，高分子结晶的熔化过程同小分子结晶的熔化过程本质上是相同的，都是热力学的一级相转变过程。把所有结晶最后消失的温度作为完善的晶体的真正的热力学熔点 T_m，也称为平衡熔点。这样，高分子结晶的熔融过程作为热力学的一级相变可



○：聚甲撑；●：聚己二酸癸二酯；■：聚氧化乙烯

图 4 - 50　缓慢升温时结晶聚合物的比容 - 温度曲线



○：样品由熔体缓慢冷却至室温；●：130 ℃结晶 40 天，然后冷却至室温

图 4 - 51　线型聚乙烯的比容 - 温度曲线

以按热力学定律进行处理。

关于熔点的测定，既然许多物理性质在结晶熔融前后将发生不连续变化，原则上可利用其中任何一种性质随温度的变化来测定熔点，从广义上讲它们都属于热分析法。除前面介绍的膨胀法外，目前人们广泛使用的是差热分析
顶温度作为所测聚合物的熔点。

4.4.2　结晶条件对 T_m 的影响

高分子的结晶为亚稳态，其形态除了受链结构制约外，受结晶条件的影响很大。同一聚合物在不同条件下结晶可导致其具有不同的熔点。这里讨论温度、压力和拉伸等结晶条件对 T_m 的影响，最后讨论片晶厚度同熔点的定量关系。

1. 温度

结晶温度的高低直接影响到结晶过程中高分子链活动能力的强弱。在较低的温度下结晶，分子链活动能力弱，形成的晶体完善性差，不同晶粒的完善程度的差别也比较大，从而使之熔点低，熔限宽。将结晶温度提高后，分子链的活动能力随之增大，所形成晶体的完善程度和均一性都将提高，熔融温度也将提高，且熔限变窄。就是说，高分子结晶的熔点随结晶温度的提高而增高，其熔限随结晶温度的提高而变窄。图 4 - 52 给出了天然橡胶的熔点和熔限同结晶温度的关系曲线，明显地反映了上述规律。

结晶聚合物在成型过程中往往要做淬火或退火等热处理。可以想象，退火处理可使晶粒进一步完善，因而熔点较高，而淬火则相反，使熔点比自然冷却的要来得低。

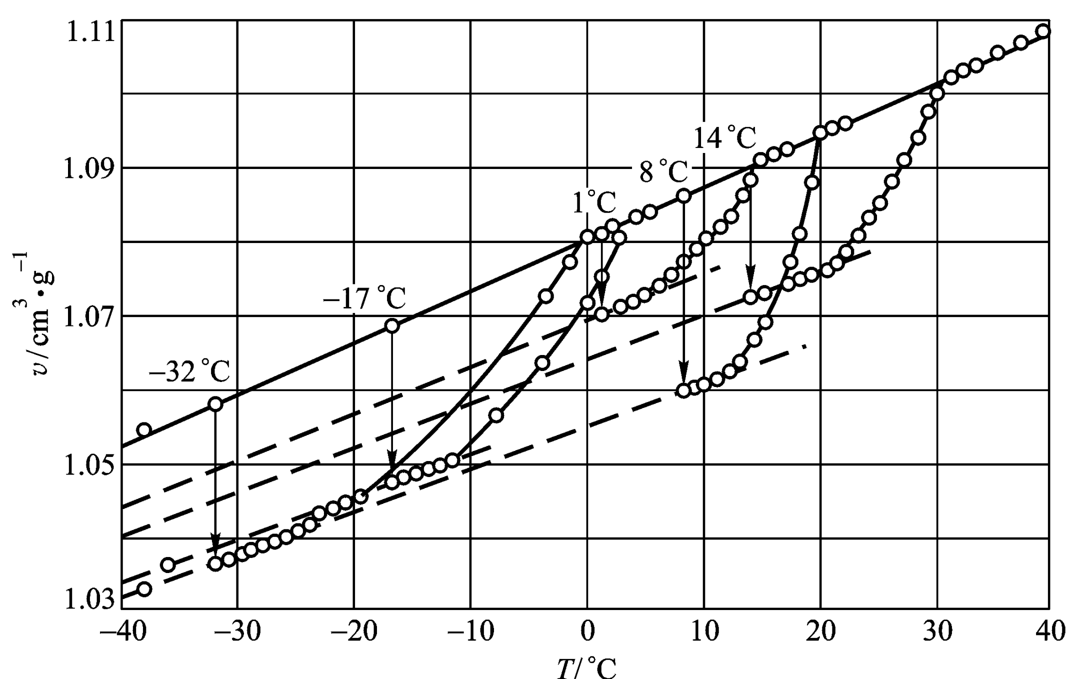


图 4 - 52　天然橡胶熔融过程同结晶温度的关系

(升温速度 0.1 ℃/ min,图中数字为结晶温度)

2. 压力

在压力下结晶可以增加晶片的厚度，从而增加了晶体的完善性，使熔点升高。例如 226 ℃、485 MPa 压力下形成的聚乙烯结晶为完全伸展链结构，T_m 可达到 140 ℃，常压下聚乙烯的熔点则为 137 ℃。

3. 拉伸

拉伸下进行结晶，可提高聚合物的结晶能力，结果提高了结晶度，同时也提高了结晶的熔点。这一现象可由热力学分析来解释。结晶熔融过程的自由能变化由热效应和熵效应两项来决定:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

相变过程中 $T = T_m$ 时) G 为零，于是有

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \tag{4-29}$$

结晶的熔融过程为吸热过程，同时又是链堆砌从有序到无序的变化过程，同结晶过程相反，ΔH 和 ΔS 都大于零。在拉伸状态下获得的结晶，转变为熔融态时分子链处于取向状态，这时 ΔS 的值要比未拉伸取向的 ΔS 来得小，因此拉伸结晶的聚合物通常有较高的熔点。

4. 片晶厚度

从结晶的完善性角度来说，片晶增厚意味着晶体的完善性增加，结晶的熔点可望因片晶厚度的增加而提高。

从单晶片出发，片晶厚度 d_c 同熔点 T_m 的关系可由以下讨论导出：设片晶单位体积的熔融热为 Δh，熔融熵为 Δs，片晶表面能为 σ_c，并假定片晶截面积 A 远大于纵向厚度 d_c，且 Δs 同表面大小无关。那么，熔融过程中

$$\Delta H_m = \Delta hAd_c - 2A\sigma_c \tag{4-30}$$

$$\Delta s_m = \Delta sAd_c \tag{4-31}$$

代入式

$$\Delta T_m = \frac{\Delta h}{\Delta s} - \frac{2\sigma_c}{\Delta s d_c} \tag{4-32}$$

令晶片厚度 d_c 趋于无穷大时晶体熔点为 T_m^0，即

$$T_m^0 = \frac{\Delta h}{\Delta s}$$

则有

$$T_m = T_m^0 \quad 1 - \frac{2\sigma_c}{\Delta h d_c} \tag{4-33}$$

上式指出熔点同晶片厚度的倒数呈线性关系，外推到 $d_c^{-1} = 0$ 可得到 T_m^0，由斜率可确定表面能 σ_c。图 4 - 53 示出了聚三氟氯乙烯结晶的熔点 - 片晶厚度关系。其中 d_c 由小角 X 射线散射法测定。

4.4.3　稀释效应

在高分子加工时常在聚合物中加入增塑剂或可溶性添加剂等助剂以改善加工和使用性能。这类小分子稀释剂通常使结晶聚合物的熔点下降，这种作用称为稀释效应，可由热力学关系定量地描述。以 μ_u^c、μ_u^0 和 μ_u 分别表示晶态、非晶态和非晶与稀释剂混合态的化学位，以 ΔH_u 和 ΔS_u 分别表示熔融过程

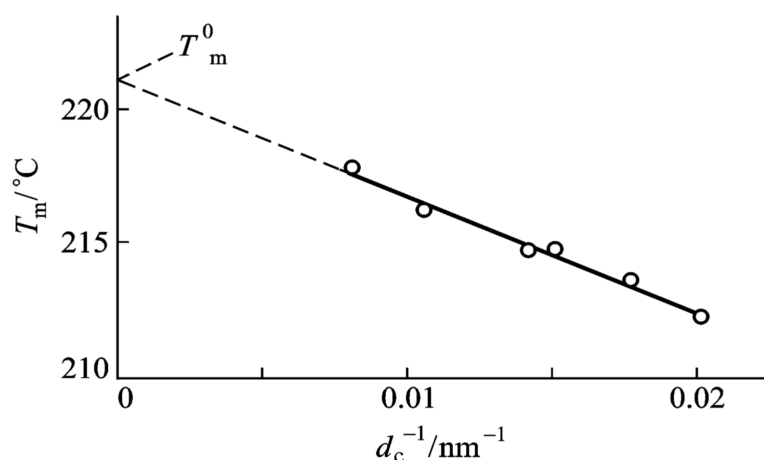


图 4 - 53　聚三氟氯乙烯结晶的 d_c^{-1} - T_m 图

中每摩尔链节的焓增量和熵增量，则纯样品熔融时化学位增量为

$$\mu_u^0 - \mu_u^c = \Delta H_u - T\Delta S_u \qquad (4-34)$$

使非晶聚合物同溶剂混合形成溶液，在第三章我们已导出该过程的化学位为

$$\mu_u - \mu_u^0 = -RT\frac{V_u}{V_1}\quad {}_1 - \chi_1 \quad {}_1^2 \qquad (4-35)$$

式中 V_u 和 V_1 分别表示链节的摩尔体积和“稀释剂”的摩尔体积，${}_1$ 为稀释剂的体积分数，χ_1 为聚合物和稀释剂的相互作用参数。所以由晶态转化为稀释态的化学位增量为

$$\mu_u - \mu_u^c = \mu_u^0 - \mu_u^c - RT\frac{V_u}{V_1}\quad {}_1 - \chi_1 \quad {}_1^2 \qquad (4-36)$$

将方程

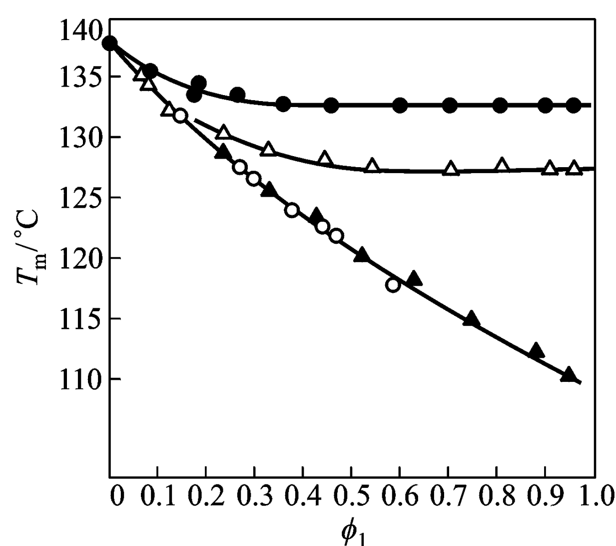
$\Delta\mu = 0$，即得

$$\Delta H_u - T_m\Delta S_u = RT\frac{V_u}{V_1}\quad {}_1 - \chi_1 \quad {}_1^2 \qquad (4-37)$$

注意到无稀释剂的纯粹体系的熔点 $T_m^0 = \Delta H_u / \Delta S_u$，代入式

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u}\frac{V_u}{V_1}\quad {}_1 - \chi_1 \quad {}_1^2 \qquad (4-38)$$

${}_1 - \chi_1 \quad {}_1^2$ 通常为正值，从上式可看出，加入稀释剂总是使 $T_m < T_m^0$，即熔点下降。χ_1 值越小，则下降幅度越大。图 4 - 54 为四种聚乙烯稀释体系的熔点同稀释剂体积分数的关系，同理论预期结果定性相符。



稀释剂：●：苯二酸二丁酯；△：邻硝基甲苯；▲：α - 氯萘；○：四氢萘

图 4 - 54　聚乙烯稀释体系的熔点

高分子的链端在结晶中将留在非晶相，它对熔点的影响也可以看作是对无限长链高分子结晶的稀释效应。这时把链端链节体积同内部链节体积及其相互作用看成是等同的，即 $V_1 = V_u$，$\chi_1 = 0$；如果高分子的数均聚合度为 P_n，则链端的体积分数 ${}_1 = 2/P_n$。把这些关系代入式

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u}\frac{2}{P_n} \qquad (4-39)$$

上式给出了熔点同聚合度或分子量的关系，这里 T_m^0 为分子量无穷大时的结晶熔点。T_m^{-1} 与 P_n^{-1} 呈线性关系，由其斜率可计算链节的摩尔熔融热 ΔH_u。图 4 - 55 所示为熔点同聚合度的关系，随分子量的升高，熔点上升。

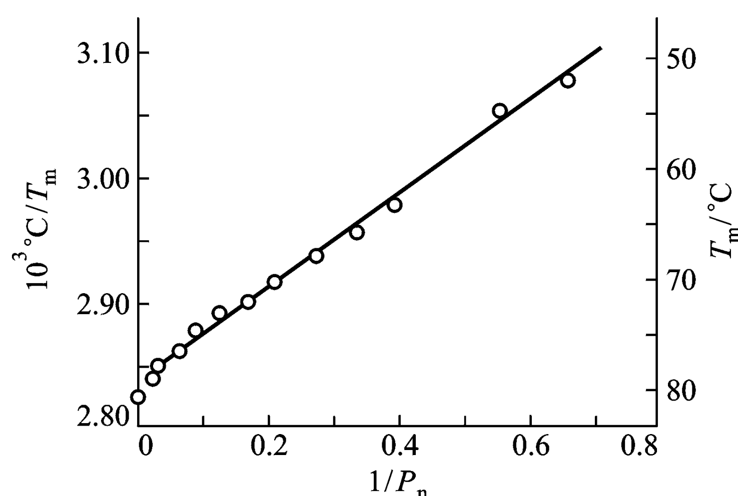
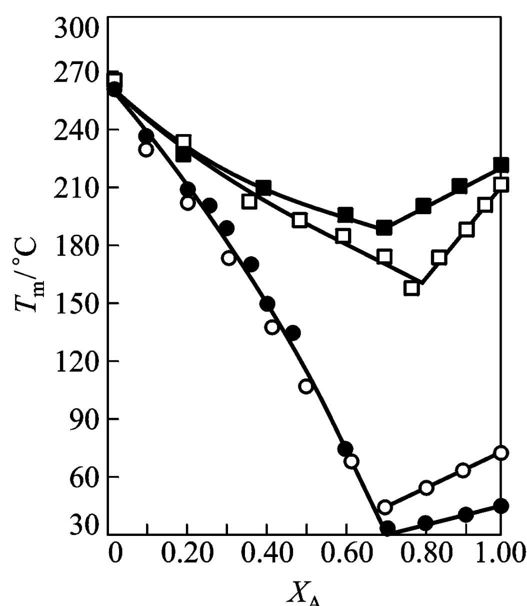


图 4 - 55　聚己二酸癸二酯 $\frac{1}{T_m} - \frac{1}{P_n}$ 的线性关系

如果把结晶性的共聚单体 A 同少量的单体 B 进行无规共聚，分子链中 B 组分的摩尔分数 X_B 对 A 组分结晶熔点的影响也可视为稀释效应的一种情况，X_B 很小时有

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_u}\ln X_A = \frac{R}{\Delta H_u}X_B \qquad (4-40)$$

若共聚物的两组分都有结晶性，两种组分彼此影响，其无规共聚物的熔点将低于各自熔点的线性加和。如图 4 - 56 所示，在最低共熔点左侧，相当于 A 组分使 B 均聚物的熔点下降，在右侧相当于 B 组分的引入使 A 均聚物的熔点下降。



●：聚乙二醇 - 对苯二甲酸/ 己二酸 - 酯；

○：聚乙二醇 - 对苯二甲酸/ 癸二酸 - 酯；

■：聚己二胺 - 己二酸/ 癸二酸 - 酰胺；

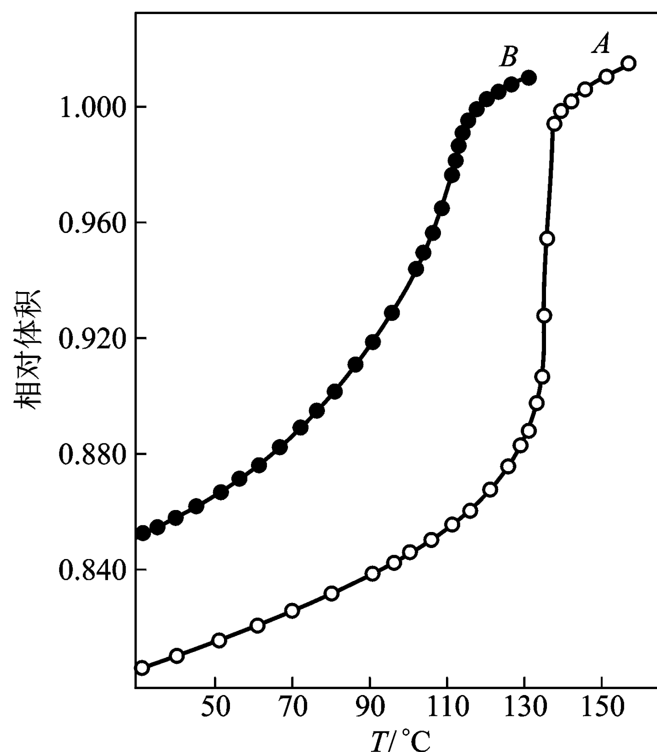
□：聚己二胺 - 己二酸/ 己内酰胺

图 4 - 56　共聚酯、共聚酰胺的熔点 T_m 对摩尔分数 X_A 作图

对于支化和交联高分子，如果支化点和交联点不能进入晶格，那么它们对熔点的影响同稀释效应类似。支化点或交联点密度的增加使聚合物结晶较之未支化或未交联的试样的熔点来得低。图 4 - 57 和图 4 - 58 分别示出了支化和交联使熔点下降的效应。

4.4.4　熔点与链化学组成的关系

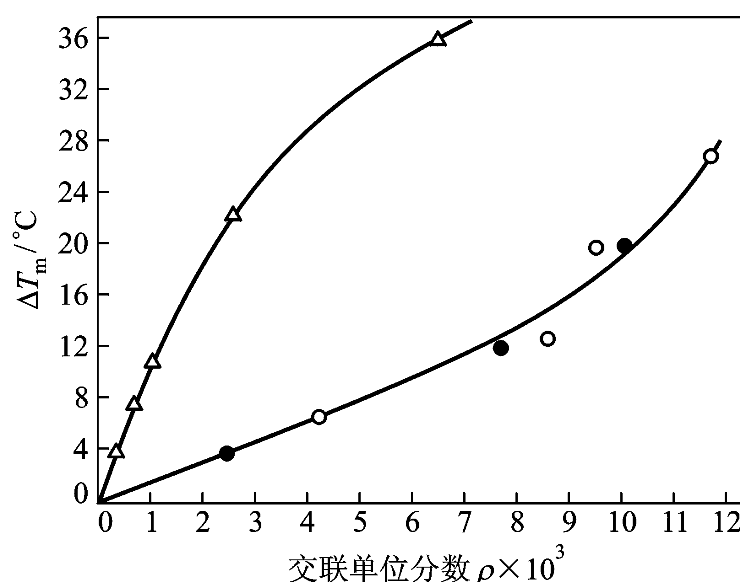
由式(4 - 29)　　　　　T_m 同熔融过程的焓变 ΔH_m 成正比，同熵变 ΔS_m 成反比。所以，凡是增加分子间相互作用力的因素均有助于 ΔH_m 的增大从而使结晶的熔点提高；凡是增加分子链柔性的因素均有助于 ΔS_m 的增大从而使结晶的熔点下降。熔点同链化学组成之间的关系可从热效应和熵效应两个方面来讨论。



A：○线型；B：●支链型

图 4 - 57　聚乙烯的相对体积 - 温度曲线

主链结构　图 4 - 59 为五种脂肪族同系聚合物的熔点与链结构的关系。以聚乙烯为参考标准，聚脲、聚酰胺和聚氨酯三类高分子主链上分别引入了—NH—CO—NH—，—NHCO—和—NHCOO—基团，它们都能形成分子间氢键，增加了分子间



△：熔融聚苯乙烯，辐照交联；
○：天然橡胶，硫化交联；
●：天然橡胶，二叔丁基过氧化物交联

图 4 - 58　从无规链形成的高分子网络熔点降低 ΔT_m 与交联单位分数 ρ 的关系

作用力，因此熔点都比聚乙烯高，且都随极性基团相对含量的减少而下降。聚脲、聚酰胺和聚氨酯的极性单元间的作用力依次降低，T_m 也依次下降。聚酯的 T_m 曲线在聚乙烯之下，熔点普遍比聚乙烯低。原因在于—COO—基团虽然增大了分子间的作用力使 ΔH_m 增大，但也同时增加了分子链柔性使 ΔS_m 增大。熵效应占优势使 T_m 降低。在同类聚合物中，熔点随主链重复单元的碳原子数的增加而同聚乙烯的熔点越来越接近。当重复单元的碳原子数趋于无穷大时，四类高分子都将趋于聚乙烯的水平线，这是由于极性基团的热效应和熵效应逐渐降低的缘故。

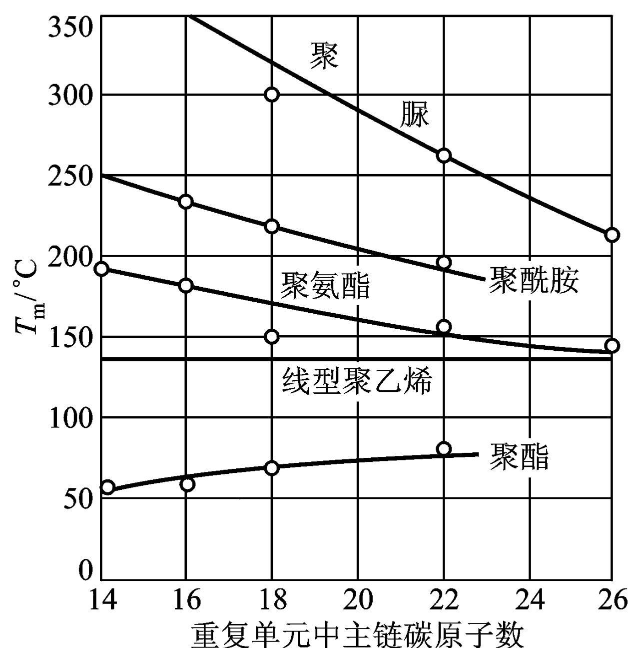
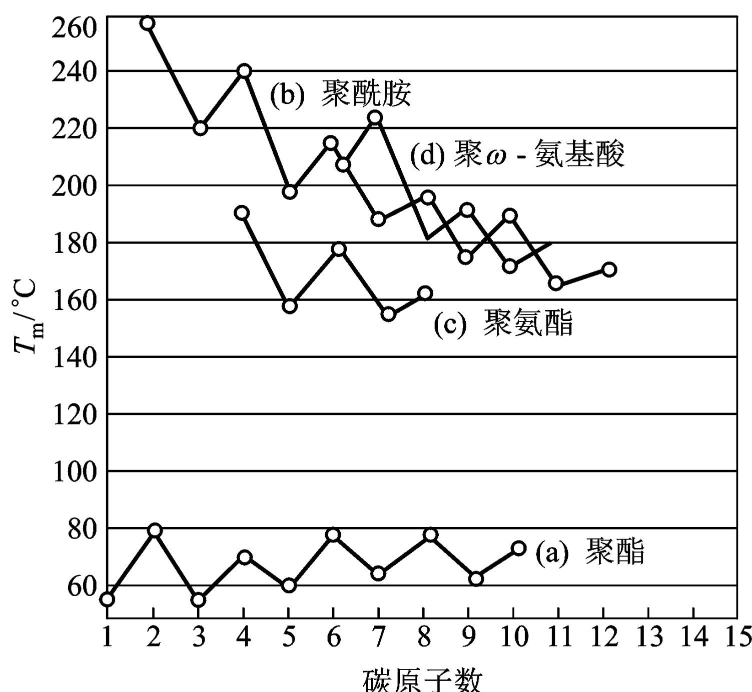


图 4 - 59　脂肪族同系聚合物熔点的变化趋势

仔细考察脂肪族聚酰胺相邻两酰氨基之间主链碳原子数同熔点的关系，发现随碳原子数的增加，T_m 呈锯齿形下降

其位置匹配都能够生成分子间的氢键，因而熔点较高；而另一些聚合物的极性基团则只能部分地形成分子间氢键，其熔点较低。不同聚合物形成氢键的情况如图4－61所示：单体碳原子为奇数的聚 ω－氨基酸和碳原子数皆为偶数的二元胺二元酸生成的聚酰胺的所有酰胺基团之间都可形成分子间氢键，而含偶数碳的聚 ω－氨基酸和偶酸奇胺及奇酸奇胺型聚酰胺只能部分形成氢键。



(

(

(

(ω－氨基酸中 ω－氨基酸的碳原子数

图4－60 结晶熔点对极性基团间碳原子数的依赖性

在高分子主链上引入苯环、共轭双键等刚性基团，将大大增加分子链刚性，从而减少了聚合物熔体中分子链可实现的构象数，使 ΔS_m 减少，导致熔点升高。例如聚乙烯、聚对二甲苯和聚对苯的熔点依次为146 ℃，375 ℃和 530 ℃。利用这一规律，在主链上引入苯环合成芳香族聚酯，例如聚对苯二甲酸乙二酯

点，获得优秀的纤维材料——涤纶。从对称性考虑，对位芳香族聚合物的熔点要比相应的间位芳香族聚合物的熔点来得高。因为对位基团绕主链旋转 180 ℃后构象不变而间位要变化，就是说，对位化合物有较低的熔融熵。例如聚对苯二甲酸乙二酯的熔点为 280 ℃，而聚间苯二甲酸乙二酯的熔点为 240 ℃。

把高分子链中引入醚键、非共轭双键等基团，则可有效地增加链柔性，使结晶熔化过程的 ΔS_m 增加。这类高分子结晶通常要比聚乙烯的熔点来得低，如顺式聚异戊二烯的熔点为 28 ℃，顺式聚 1，4－丁二烯熔点为 11.5 ℃，且结晶能力较差，作为橡胶材料使用。反式结构比顺式结构的链柔性差，且在晶体中堆砌较紧密，导致 ΔS_m 相应减少而 ΔH_m 相

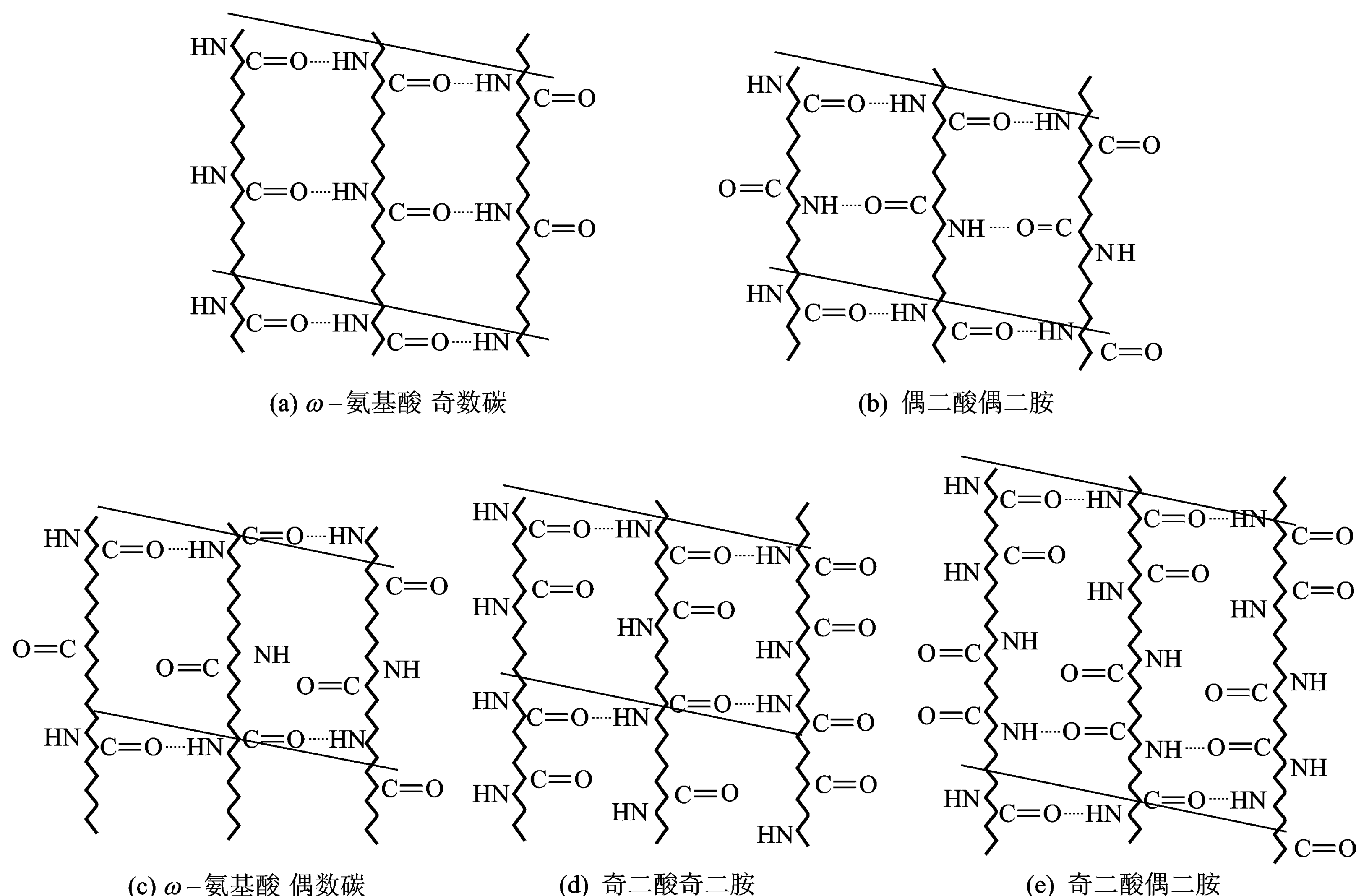


图 4 - 61　锯齿状链结构对氢键形成的影响

应增加，结晶熔点也将相应提高，反式聚异戊二烯和反式聚
74 ℃和 142 ℃。

侧基　侧基对熔点的作用同上述关于主链结构的讨论类似，侧基为—OH，—NH_2，—CN，—NO_2 以及卤素等极性基团时，可使分子间作用力增加，从而使 T_m 升高。对于主链结构相同的高分子结晶，其熔点随侧基极性增加或极性基团相对含量增多而增高。

侧基为刚性基团时，侧基体积越大，使得主链的分子内旋转位阻越大，链柔性降低，相应的聚合物应有较高的熔点。例如聚乙烯 < 聚丙烯 < 聚苯乙烯的熔点。

侧基
相应的聚合物也就有较低的熔点。例如聚丙烯、聚 1 - 丁烯、聚 1 - 戊烯和聚 1 - 己烯的熔点依次降低，分别为 200 ℃，138 ℃，130 ℃和－55 ℃。

习题

1. 总结不同晶系的晶胞参数的特点，并说明高分子结晶不会出现立方晶系。
2. 说明聚乙烯结晶的晶胞结构，由此计算其晶态的理论密度。
3. 高分子结晶可能呈现哪些形态，同结晶条件有何关系？试分析其原因。
4. 简述高分子晶态结构的不同模型的基本思想。
5. 高分子结晶同有机小分子结晶比有何异同？

6. 假定样品中结晶部分与非晶部分的质量或体积有加和性，证明可由以下两式计算结晶度：

$$X_c^w = \frac{(1/\rho_a)-(1/\rho)}{(1/\rho_a)-(1/\rho_c)}, \quad X_c^v = \frac{\rho-\rho_a}{\rho_c-\rho_a}$$

式中 ρ，ρ_a，ρ_c 分别为试样，非晶和结晶的密度。

7. 测得某些聚合物试样的密度如下表，计算它们的结晶度 X_c。

聚 合 物	聚 丙 烯	氯 丁 橡 胶	尼龙 - 66	涤 纶	聚 碳 酸 酯
密度/ $g \cdot cm^{-3}$	0.91	1.31	1.19	1.40	1.26
X_c^v (%)					
X_c^w (%)					

8. 试由水波扩展模型推导 Avrami 方程式 V_c，k，n 的意义。如何处理实验数据可获得 k，n 的值？

9. 结晶速度同结晶温度有何关系？为什么在某一温度下结晶速度最大？

10. 结晶性高分子的链柔性和分子量对结晶速度有何影响？为什么？

11. 讨论结晶温度、流体静压力对结晶高分子材料熔点的影响。

12. 同一聚合物在拉伸状态下进行结晶较未拉伸状态下进行结晶
原因。

13. 比较下列各组聚合物的结晶熔点大小，说明原因。
烯腈
偏二氯乙烯、聚丙烯腈

醚醚酮。

14. 由稀释效应的思想定性说明增塑、分子量、共聚、支化、交联等对聚合物结晶熔点的影响。

15. 根据图 4 - 54 所示的熔点与稀释剂的关系，比较苯二甲酸二丁酯、四氢萘、硝基甲苯三种溶剂同聚乙烯相互作用的大小。

16. 实验测得分子量足够大的聚氧化乙烯的熔点为 352 K，估计其数均分子量为 2 000 的齐聚物的熔点约为多少？

17. 将少量丙烯同乙烯无规共聚，所获产物的结晶能力、晶态结构、结晶度和结晶熔点等同聚乙烯均聚物比有何差别？为什么？

参考文献

1. Billmeyer F W. Textbook of Polymer Science . 2nd ed . New York: Interscience Publishers, 1971. Chapter 1 , 5
2. Mandelkern L . Crystalization of Polymers , New York: McGraw-Hill , 1964
3. 高分子学会 . 高分子の分子设计: 1 . 分子设计の基础 . 东京: 培风馆, 1972
4. Wunderlich B . Macromolecular Physics Vol I . New York and London : Academic Press, 1973
5. Keller A J. Polymer Sci . 1975 , C
6. Hiroyuki Tadokoro . Structure of Crystalline Polyrners . New York: Willey, 1979 . Chapter 2 , 7, 10
7. Bassett D C. Principles of Polymer Mophology . London: Cambridge University Press, 1981 . Chapter 1～4 , 7
8. 钱保功 . 高聚物的转变与松弛 . 北京: 科学出版社, 1986 . 第二章, 第七章
9. Mark J E . Physical Properties of Polymer . Washington D C: American Chem Soc , 1984 . Chapter 4

10. 范庆荣, 沈德言 . 高分子通报, 1990
11. Flory P J. Principles of Polymer Chemistry . New York, Ithaca: Cormell University Press, 1953 . Chapter 13
12. Walasek J J. Polym Sci: Part B Polym Physics . 1988
13. Olabisi O . Polymer: Polymer Miscibility . New York: Academic Press, 1979 . Chapter 1～3
14. 马德柱 . 高聚物晶体结构的研究方法 . 见: 冯新德编 . 高分子化学与物理专论 . 广州: 中山大学出版社, 1984 . 153
15. 沈德言 . 红外光谱法在高分子研究中的应用 . 北京: 科学出版社, 1982 . 第六章, 第七章

第五章　高分子聚集态

高分子聚集体可呈现多种多样的结构形态。从前一章我们看到，由于亚稳态结晶的特征，即使是同一种结晶性高分子，仍有相当宽幅度的聚集态结构变化，从而导致材料性能的差别。本章介绍高分子非晶、取向、液晶和多组分多相体系结构形态，以期了解高分子聚集态的总体轮廓的一些基本概念，为高分子材料的结构设计提供基础。

实际上，除了纯粹的非晶态之外，各种结构形态一般共处于同一高分子聚集体中而不是孤立存在。高分子结晶中除结晶相外还有非晶相与中间相，高分子液晶中可含有非液晶相区，多组分体系的相态更为丰富，而且各相态之间相互依存、相互制约。把它们分类讨论只是为了侧重不同层面上对高分子聚集态加以分析，具体应用中应把它们综合起来。

第一节　聚合物非晶态结构

高分子非晶态指的是分子链不具备三维有序排列的聚集状态。非晶态的形成可源于以下几个方面:
立构聚合物
态。
至于在通常冷却速度下得不到可观结晶的聚合物。如聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二酯等，它们通常能以玻璃态存在。
橡胶、顺丁橡胶等玻璃化温度较低的材料，在低温下可获得可观的结晶，但在常温下呈高弹态，为无定形结构。

晶态结构问题是一个具有普遍性的问题。

在早期的聚合物结构研究中，由于研究方法和研究手段方面的困难，对非晶态结构的认识不多。1949 年，P.J.Flory 从统计热力学出发，提出了非晶态的无规线团模型，其理论基础是高分子溶液理论。随着高分子聚集态结构的研究方法的发展，特别是电子显微镜技术在聚合物的聚集态结构研究中的广泛应用，发现非晶态高分子有可能存在局部有序性。不同作者业已提出了几种局部有序的非晶态结构模型。较有影响的是 Yeh 提出的“折叠链缨状胶束粒子模型”。此外还有 Vollmart 的“塌球模型”和 Pechhold 等的“曲棍状模型”等。

高分子的非晶态模型目前仍处于争议阶段。论争的焦点在于分子链在非晶态下究竟是完全无序的，还是有某种有序性。不同的观点各自依据自己的实验事实，还没有取得完全统一的看法。其中以无规线团模型的影响更为普遍，对此我们将予以重点介绍，并对其他模型的基本概念给以说明，最后对实验技术方面的局限性做一扼要评价。

5.1.1　无规线团模型

Flory 从物理化学概念出发，推论的非晶态聚合物的无规线团模型如图 5 - 1 所示。该模型认为，对于柔性的非晶态高分子链，无论是在玻璃态、高弹态

子链都取平均尺寸近乎相等的无规线团构象，构象分布服从高斯分布函数，每个分子所形成的线团平均直径正比于其链段数的平方根，不同分子链之间相互贯穿、彼此纠缠，每个分子线团内的其余空间都为相邻分子所占有。因此，把非晶态看成是有一定剩余空间
体系。不可能存在可被拆开或可观测到的分子链规则排列的有序结构。

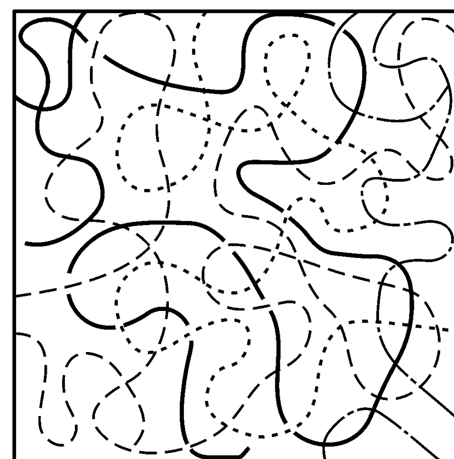


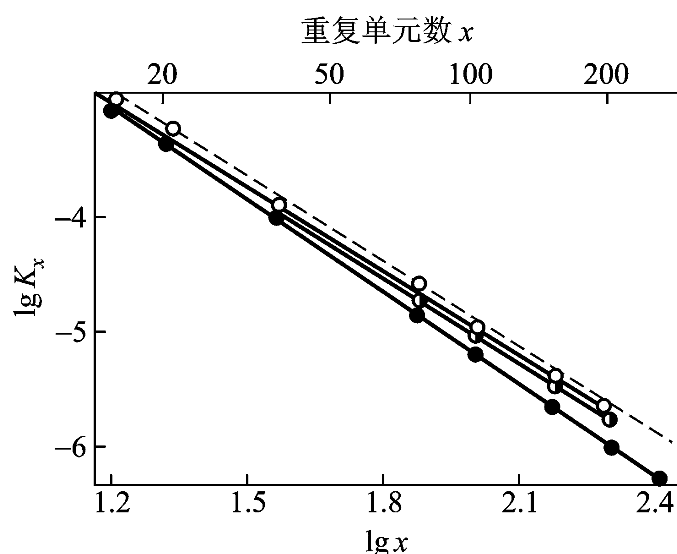
图 5 - 1　无规线团模型

无规线团模型的实验证据很多，其中值得提出的是

对橡胶弹性理论的建立与发展起了推动作用，至今仍是橡胶力学行为研究的理论基础。且由实验证明，橡胶弹性模量同应力 - 温度系数的关系在加入稀释剂的体系中不出现任何反常行为，说明在非晶态下的分子链聚集体中不含有可被分散剂破坏的有序结构。

表明苯乙烯相区的尺寸同嵌段分子量的关系和无规线团构象统计预计的结果一致。

关。在其良溶剂、Θ 溶剂以及本体聚合物中，实验结果均同理论预期的一致
非晶态聚合物本体的分子链状态同在溶液中一样，均为无规线团。此外，在非晶聚合物的本体和溶液中，分别用高能辐射方法使高分子链发生交联，研究分子内的交联情况。结果指出在本体中和在溶液中其分子内交联的倾向一样，表明本体和溶液中一样，不存在诸如紧缩线团或其



……：理论计算值；○：未稀释的高聚物本体；

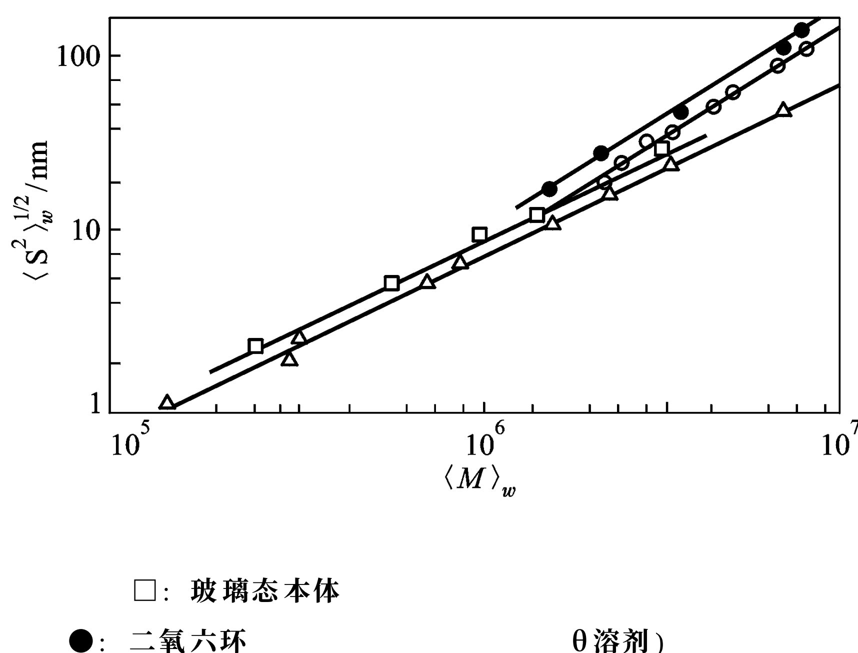
◑：二乙二醇二甲醚溶液；●：甲苯溶液

图 5 - 2　聚二甲基硅氧烷的大环平衡常数 K_x 的计算值与实验值的比较

他有序结构。

苯乙烯混合，用 X 射线小角散射的方法测定标记分子的均方末端距，其结果同 Θ 溶液中聚苯乙烯的均方末端距相近，就是说，本体中和溶液中高分子链有相同的构象。

小角中子散射的原理是基于高分子链上的氢原子被氘原子取代后其热力学性质大多数情况下不变而两种原子对热中子的散射在散射振幅上呈现很大差别 $^{-12}$ cm, D: 0.65 × 10^{-12} cm)
它等同于高分子本体，通过极小角度的中子散射，可测定高分子链的均方回转半径。图 5 - 3 为分子量相同的聚甲基丙烯酸甲酯在不同溶剂中用不同方法测得的回转半径同分子量的关系，可见各种条件下的双对数图都呈线性关系，且本体样品和 Θ 溶液的斜率基本一致，近似为 0.5，即分子链的一维尺寸正比于分子量的 0.5 次方，同无规线团模型所预期的结果完全一致。就是说，一根高分子链在本体中的尺寸为无扰尺寸，同在 Θ 溶液
占空间相同。对于聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯样品所做的中子散射实验也得到了类似的结果。



□：玻璃态本体

●：二氧六环　　θ溶剂)

图 5 - 3　PMMA 分子链回转半径 S_w 和分子量 M_w 的关系在不同溶剂中和用不同测定方法结果的比较

5.1.2　局部有序模型

尽管无规线团在解释实验事实方面获得了很大成功，尤其是中子散射实验给该模型以有力支持，但仍有不同的观点存在，有的观点也造成一定的影响，其核心是聚合物在非晶态仍有某种局部有序的概念。

Vollmart 曾提出塌球模型，如图 5 - 4 所示，该模型设想在聚集态中高分子之间互不贯穿，每个高分子成塌陷的球状彼此堆积在一起。这一模型显然不能说明橡胶弹性和分子尺寸为无扰尺寸现象。Pechhold 等提出的曲棍状模型如图 5 - 5 所示，认为在聚集体中分子链成束状整体曲折，不同的链束曲棍再进一步堆砌在一起。此外还有人提出了链束模型、准晶模型等有序性模型。

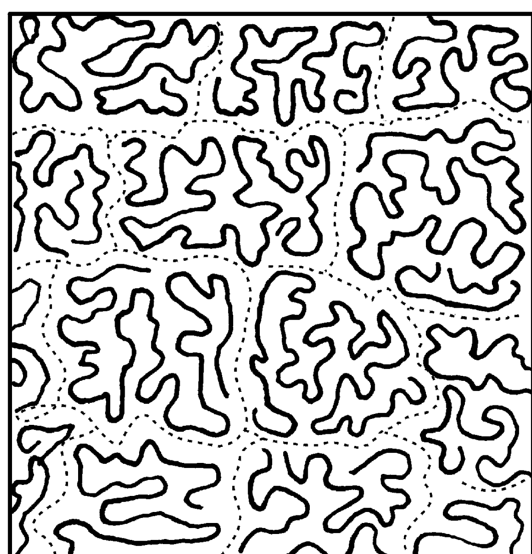


图 5 - 4　塌球模型

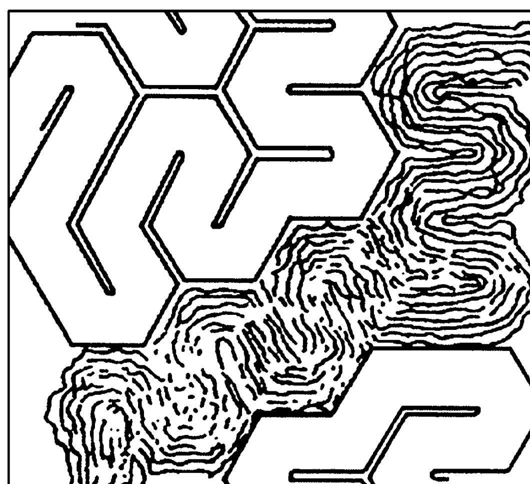
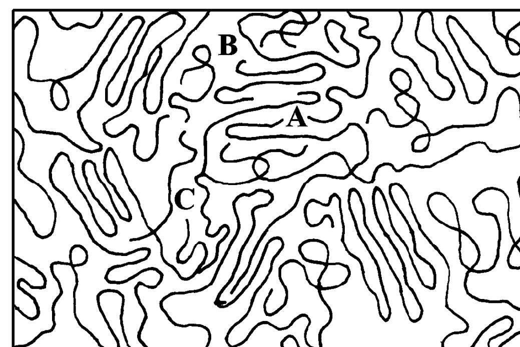


图 5 - 5　曲棍球模型

Yeh 在总结一些实验现象的基础上于 1972 年提出了影响较大的折叠链缨状胶束粒子模型，亦称为两相球粒模型(图 5 - 6)
线团构象的“粒间相”构成。粒子相包括链节规则排列尺寸约为 2～4 nm 的有序区和外面的粒界区。粒间相尺寸约为 1～5 nm。Yeh 指出完全无序状态下聚合物的密度并不能像非晶聚合物的实测结果那样大，非晶聚合物的密度是两相球粒的综合贡献，介于“纯”无序态和结晶态之间，非晶聚合物的比容依加和性原理由下式表示：

$$v_A = v_G \;{}_G + v_I\,(1 - \;{}_G) \tag{5 - 1}$$

式中 v_A、v_G 和 v_I 分别为试样、粒子相和粒间相的比容，${}_G$ 为粒子相的体积分数。该模型因有有序区存在，对聚合物能迅速结晶并生成折叠链结构提供了依据，也能定性地解释一些其他实验现象，但其直接证据主要限于电子显微镜对聚合物的直接观察，在其他方面尚嫌不充分。



A：有序区；B：粒界区；C：粒间相

图 5 - 6　折叠链缨状胶束粒子模型示意图

5.1.3　问题讨论

高分子的非晶态结构究竟是完全无序的，还是局部有序的？归根到底要靠充分而准确的实验事实为依据来得出结论，恰当的模型至少应对现有的非晶聚合物的各种物理与化学行为做出统一的解释。就目前的认识水平而言，有以下两方面问题值得注意。

非晶态聚合物本体是否“局部”有序？我们首先要界定所指的“局部”尺寸到底有多大。作为极端的情况，从化学结构上看，原子间由化学键连接，键长、键角必然限制原子间的相对位置，或者说，它们有某种“有序”性。无规线团模型当然并不否定这种意义上的有序性，它所指的无序是在统计链段这一尺度以上的无规排布。因此局部有序的尺寸要大于统计链段尺寸。把局部有序的尺寸限制在统计链段尺寸到 5 nm 的范围内，而远程尺寸定义为大于 10 nm，那么，作为无序模型的重要实验基础的中子散射所测的尺寸范围有多大呢？小角中子散射研究

整个分子链尺寸比较合适，应属于远程尺寸的范围。所研究的尺寸越小，相应的散射角越大，实验误差也随之增大，因此对于更小的“局部”尺寸范围，中子散射并不很敏感。即使从远程尺寸上讲分子链为无规线团，在小尺寸的意义上也未必形成无序结构，因为局部有序结构的形成并不需要改变分子链的总体形态以至于影响其回转半径(图 5 - 7)。就是说，只凭分子链尺寸的数据不足以彻底否定小尺寸的有序性。在表 4 - 5 中已经指出，聚合物在结晶态和非晶态的 $S^2\rangle$

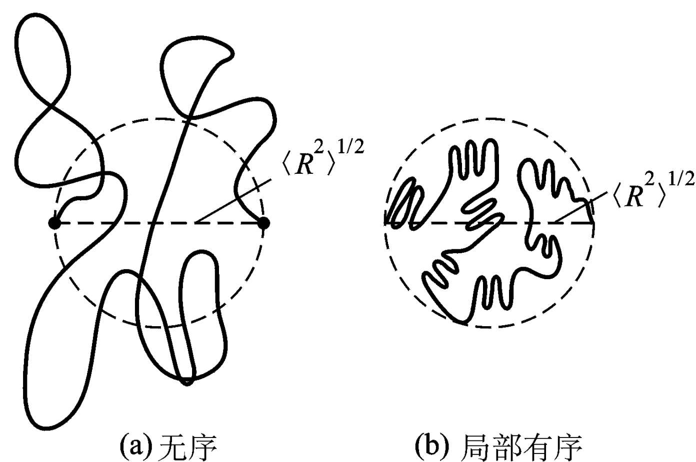


图 5 - 7 有相同 $R^2\rangle$

板模型的证据，同时也说明了链段的有序性可不对整链尺寸产生影响。在较大角度下测定小角中子散射强度，可反映相关距离较小的区域内的结构。图 5 - 8 所示为对链节数为 10^3 的聚乙烯无规链的散射函数 $F_x(q)$

可见理论同实验的偏离随散射角的增加而增大。原作者认为，这种偏离在实验误差范围以内，因而证明了小尺寸范围的无序性。但若把这种偏离看成是“真实”情况，则可得出相反的结论——无规链不适于局部尺寸。可见事实的澄清还有赖于实验精度的提高和实验手段的发展。有人采用解偏振散射方法研究非晶聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚碳酸酯的链段取向，结果表明不存在相互平行的相邻链段，支持无规线团理论。通过广角 X 射线和电子衍射实验，根据径向密度分布函数做密度分析来研究非晶高分子本体结构的均匀性，这方面的工作很多。关于聚对苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、无规聚苯乙烯、交联聚乙烯等试样的研究，结论并不一致。一些实验发现有 2 nm左右的有序区，另一些实验表明不存在有序区，甚至对同一样品的分析，不同作者得到了不同的结论。

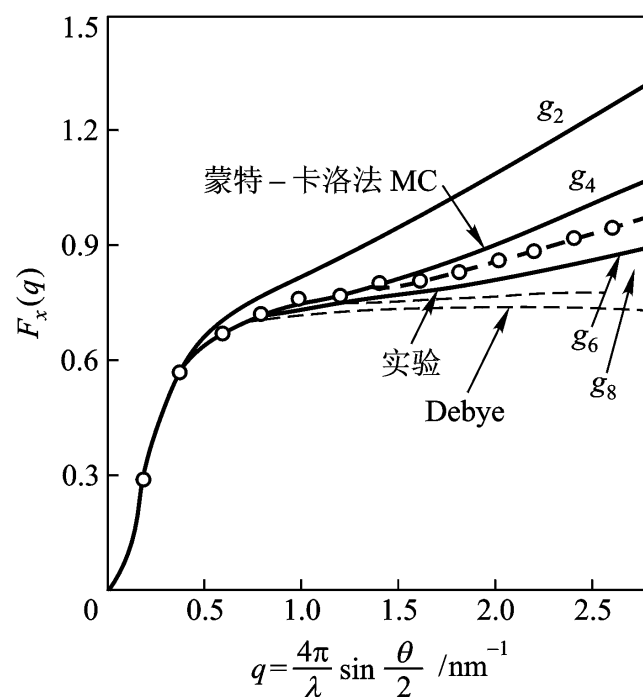
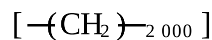


图 5 - 8 含有 1 000 根键的聚乙烯链


[$-(CH_2)-_{2\,000}$]

$F_x(q) \propto I\mu^2)$

(g_2～g_8 代表二级矩至八级矩计算曲线)

以两相球粒模型为代表的局部有序概念，其最直接的实验依据是由电镜观察到的球粒结构图像。但是也有电镜观察得到否定的结果。特别是 Thomas 等人对电镜技术的仔细考察发现，在聚焦不当时可产生假象，使实际的均匀结构产生不均匀的图像，从而导致得出不正确的结论。此外，获得球粒结构的许多工作都是用电镜观察可结晶聚合物的“非晶态”，尽管它是在熔体骤冷的条件下形成的，但它是否就等于真正的非晶态呢？有人认为这种球粒结构是晶核形成的前身——晶元。按照这种观点，小尺寸中链段平行排列成束是理所当然的，它还达不到晶态结构的要求，高分子仍是“非晶态”。但这种结晶预备态也不能认为就是真正意义上的非晶态。就是说，即使有序链束的存在是可能的，并不意味着要否定真正非晶态的完全无序的无规线团模型。

第二节　取向态结构

5.2.1　取向现象

高分子的取向是指在外力作用下分子链、链段或结晶高分子中的晶体结构沿外力作用方向排列的现象。高分子链在伸展状态下，其长度是宽度的几百、几千乃至几万倍，因此在结构上具有悬殊的不对称性。在诸如挤出、压延、吹塑、纺丝、牵伸等过程中均可发生分子链的取向现象。取向态和结晶态在结构上是有严格区别的。取向态仅是分子链或链段在特定方向上的择优排列，通常各个取向单元的方向是不尽相同的，只不过是在特定方向上占优势。而结晶态则是分子链的规整堆砌形成三维有序的点阵结构。

处于自然状态的高分子聚集体中，不论是分子链，还是链段，其取向是随机的，朝任何方向排列的机会均等。这样的材料宏观上是各向同性的。取向后的高分子将呈现各向异性，在取向方向上和垂直于取向方向上性能差别尤其显著。在力学性能中，抗张强度和挠曲强度在取向方向上显著增加，而在与取向方向垂直的方向上的强度则可能下降。冲击强度、断裂伸长等性能也有差别，出现取向强化现象。

取向的高分子材料按取向方式可分为两类，一类是单轴取向，取向单元在一维方向上择优排列；另一类是双轴取向，取向单元在二维方向上呈择优排列

(a) 单轴取向　　(b) 双轴取向

图 5 - 9　取向薄膜中分子链的排列示意图

单轴取向可通过单向拉伸等方法在材料的一维方向上施以应力来实现，这时取向方向上原子间主要以化学键相连接，垂直于取向方向上则主要是范德华力，因此它特别适用于只要求单方向上有很大强度的纤维纺丝加工中。双轴取向可通过双向拉伸、吹塑等过程来实现，双轴取向用于薄膜制品，取向方向同薄膜平面方向一致，将使薄膜在各个方向上的强度均有所提高。

5.2.2　取向函数

为了定量描述取向程度，取某一特定的方向作为参考方向，那么，取向单元的分子链轴方向同参考方向的夹角通常有一定的分布，可通过一个取向分布函数 q　θ,)

的取向状态。如图 5 - 10 所示，以 θ 和　分别表示取向单元链轴方向在 xy 平面投影同 x 轴的夹角和取向单元链轴方向同 z 轴　θ 和　两

个参数来确定。q　θ,)　L 为基本单位做一

个单位球，则 q　θ,)　θ,)

$\theta,\ )$ 　　　　　　　　　$\sin\ \ d\ d\theta$，所以取向单元的另一端出现在该面元内的概率为 $q\ \ \theta,\ )\sin\ \ d\ d\theta$。

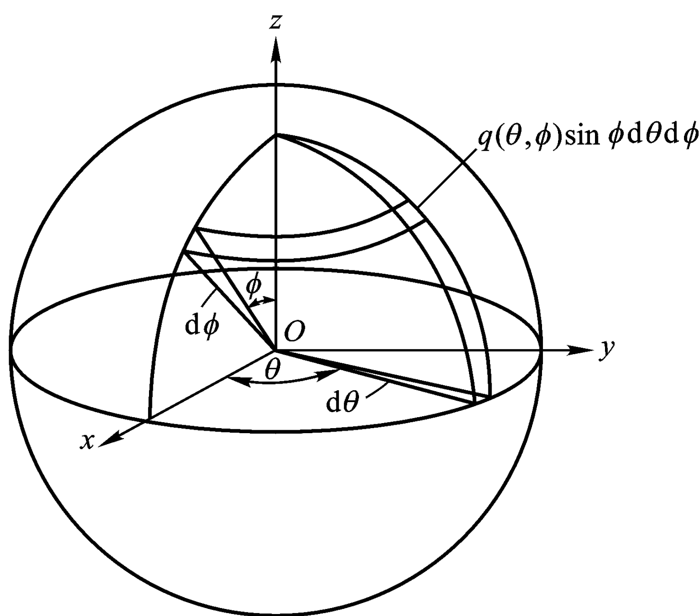


图 5 - 10　球面取向分布函数 $q\ \ \theta,\ )$

根据几何知识我们得到由角参数 θ 和　定义的取向单元在直角坐标轴方向的投影为

$$L_x = \sin\ \ \cos\ \theta$$

$$L_y = \sin\ \ \sin\ \theta$$

$$L_z = \cos \qquad (5-2)$$

那么，所有的取向单元在三个坐标轴上投影的平方的平均值为

$$\langle L_x^2\rangle = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} q\ \ \theta,\ )\ \cos^2\ \theta\ \sin^3\ \ d\theta d$$

$$\langle L_y^2\rangle = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} q\ \ \theta,\ )\ \sin^2\ \theta\ \sin^3\ \ d\theta d$$

$$\langle L_z^2\rangle = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} q\ \ \theta,\ )\ \sin\ \theta\ \cos^2\ \ d\theta d \qquad (5-3)$$

对于未取向材料，取向单元的一端出现在球面上各点的概率相等，则有 $q\ \ \theta,\ ) = 1/4\pi$，为常数，由上式可得

$$\langle L_x^2\rangle = \langle L_y^2\rangle = \langle L_z^2\rangle = \frac{1}{3}$$

分布函数具有归一化性质

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} q\ \ \theta,\ )\ \sin\ \ d\ d\theta \equiv 1 \qquad (5-4)$$

结合式(5 - 3)

$$\langle L_x^2\rangle + \langle L_y^2\rangle + \langle L_z^2\rangle = 1 \qquad (5-5)$$

因此，表征取向的三个分量只有两个是独立的。

取向材料中取向单元在取向方向上常具一定的对称性，选择合适的参考方向可使其中的两个分量相等，这样只需知道一个参数就可以表征取向材料。对于对称的单轴取向材料，取 z 轴为牵伸方向，则有

$$\langle L_x^2 \rangle = \langle L_y^2 \rangle < \langle L_z^2 \rangle$$

对于等比双轴取向的材料，取 xOy 平面为取向平面，则有

$$\langle L_x^2 \rangle = \langle L_y^2 \rangle > \langle L_z^2 \rangle$$

分析式(5 - 3)　$L_z^2\rangle$　　z 同取向方向夹角　的余弦平方的平均值，即

$$\langle \cos^2 \rangle = \langle L_z^2 \rangle \qquad (5-6)$$

$\langle \cos^2 \rangle$　Herman 取向函数来表示取向度，定义如下：

$$F = \frac{1}{2}\ 3\ \langle \cos^2 \rangle - 1 \qquad (5-7)$$

平行取向时：　$= 0$，　$\cos^2 \rangle = 1$，$F = 1$；

垂直取向时：　$= \pi/2$，　$^2 \rangle = 0$，$F = -1/2$；

无规取向时：　$\cos^2 \rangle = 1/3$，$F = 0$。

实际取向材料的平均取向角为：

$$\langle \rangle = \arccos \quad F + 1)/3]^{1/2} \qquad (5-8)$$

$$\langle \cos^2 \rangle = (2F + 1)\ 3 \qquad (5-9)$$

5.2.3　取向态结构的表征

同未取向状态相比，处于取向态的高分子材料将由各向同性转化为各向异性。一方面，人们可利用取向对性能的影响来改善产品质量，另一方面，各向异性的特点也为取向态的结构研究提供了基础。这里对较常见的广角 X 射线衍射、声速、光速和红外线吸收等性质在高分子取向时的变化及由此测定取向参数的原理做简单介绍。

对于未取向的晶态高分子，由于结晶取向呈无规分布，其 X 射线衍射图是一些封闭的同心环

上的圆环退化为圆弧乃至衍射点

高分子的微晶的取向分布。例如对于对称的单轴取向材料，取延伸方向为参考方向，这时晶粒取向分布正比于圆弧的衍射强度 I　)　　θ 无关：

$$q \quad \theta, \ ) \propto I \quad)$$

因此 I　)　　$\langle \cos^2 \rangle$

$$\langle \cos^2 \rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I \quad) \cos^2 \quad \sin \quad d}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I \quad) \sin \quad d} \qquad (5-10)$$

声波的传播速度同传播介质的密度有关。沿着分子链方向的传播是通过分子内键合原子的振动来完成的，速度较快；而垂直于分子链方向的声波传播要靠非键合原子间的振动，速度较慢。这种性质称为声速各向异性。比较试样取向方向的声速 c_o 和未取向试样的声速 c_u，可确定材料的取向程度：

$$\langle \cos^2 \rangle = 1 - \frac{2}{3}\left(\frac{c_u}{c_o}\right)^2$$

或
$$F = 1 - \left(\frac{c_u}{c_o}\right)^2 \tag{5 - 11}$$

未取向的试样 $c_o = c_u$，$F = 0$，**理想取向时** $c_o \gg c_u$，c_u / c_o) $F = 1$。

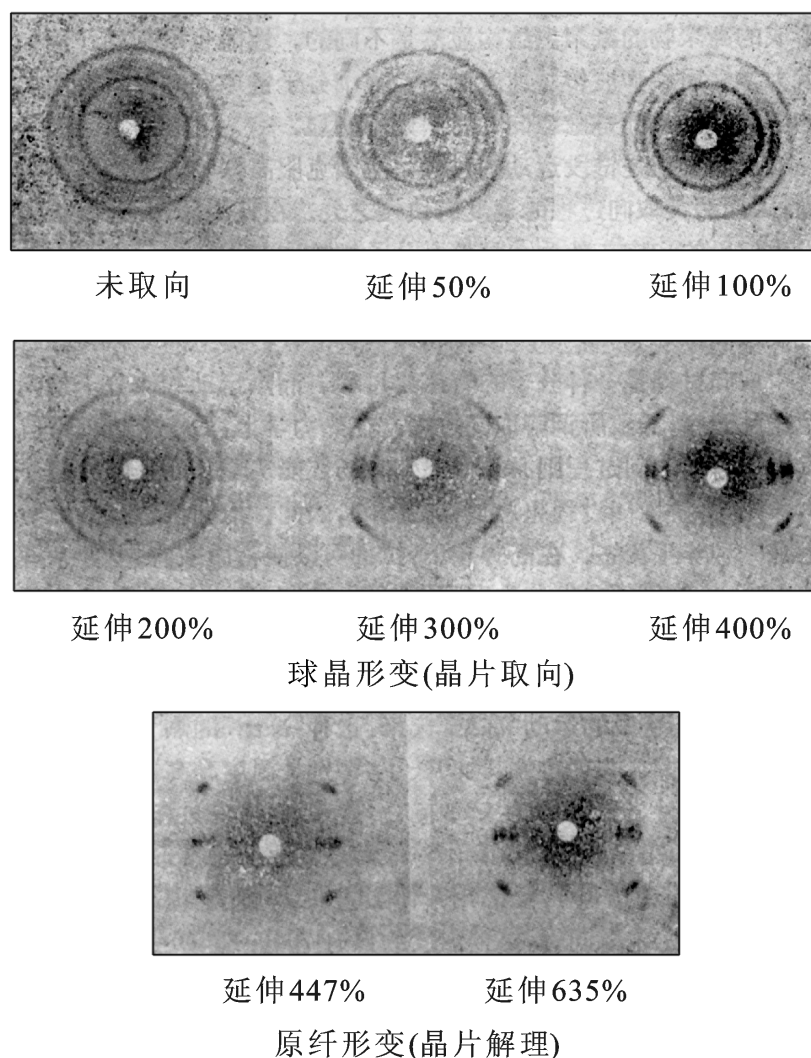


图 5 - 11 **未取向的和拉伸取向的全同立构**
聚丙烯薄膜的 X **射线衍射图**
(图下所标为伸长百分数)

声速法测定的是晶区和非晶区的平均取向。由于声波波长很长，所测取向参数反映的是整个分子链的取向情况。

在光学性能上，取向使折光指数同方向有关，从而导致双折射现象。光波在取向高分子中传播时，平行于取向方向的折光指数 $n_{/\!/}$ **和垂直于取向方向的指光指数** $n_{\perp}$ **不同，产生双折射观象。利用液浸法在偏光显微镜下可测定** $n_{/\!/}$ **和** $n_{\perp}$**，两者之差** $\Delta n = n_{/\!/} - n_{\perp}$ **随取向度的增加而增大。因此可用** Δn **直接作为纤维取向程度的量度。**

取向函数可用下式计算:

$$F = \frac{n_{/\!/} - n_{\perp}}{n^{\circ}_{/\!/} - n^{\circ}_{\perp}} \cdot \frac{\rho_c}{\rho} \tag{5 - 12}$$

式中 $n^{\circ}_{/\!/}$ **和** $n^{\circ}_{\perp}$ **分别为理想取向时平行和垂直于纤维轴方向的折光指数，**ρ_c **和** ρ **表示试样的晶态密度和实际密度。**

但 $n^{\circ}_{/\!/}$ 和 $n^{\circ}_{\perp}$ 实际上是难以得到的。因此更多使用的是参数 Δn。把 Δn 同声速法测定聚合物的取向因子 F 对比，发现两者有较好的线性关系

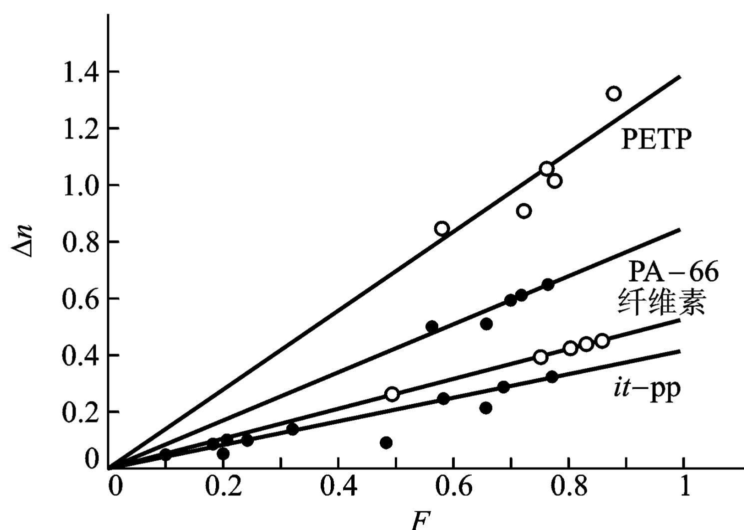


图 5 - 12　光学双折射 Δn 同取向因子 F 的关系

物质的折光指数与分子的价电子在光电场中的极化率有关，不同的高分子所含的原子和基团不同，极化率也不同。因此 Δn 只限于评价同一种高分子的不同的取向程度，不同种类高分子取向程度的比较必须把 Δn 转换成取向因子 F。

光学双折射方法测得的是晶区取向与非晶区取向的总效果，反映的是小尺寸的链段取向。

红外光源发出的红外光通过起偏振器，将得到电矢量 E 只有单一方向的红外偏振光。红外偏振光通过被测试样时，试样中基团的吸光强度 A 同其振动偶极矩 M 的变化方向有关。电矢量方向与偶极矩变化方向平行时红外吸收最大，而这两个方向垂直时则不产生吸收，这种现象称为红外二向色性。未取向高分子的 M 的变化方向均匀分布，而取向高分子的 M 也将发生取向，因此高分子的取向可由红外二向色性来表征。

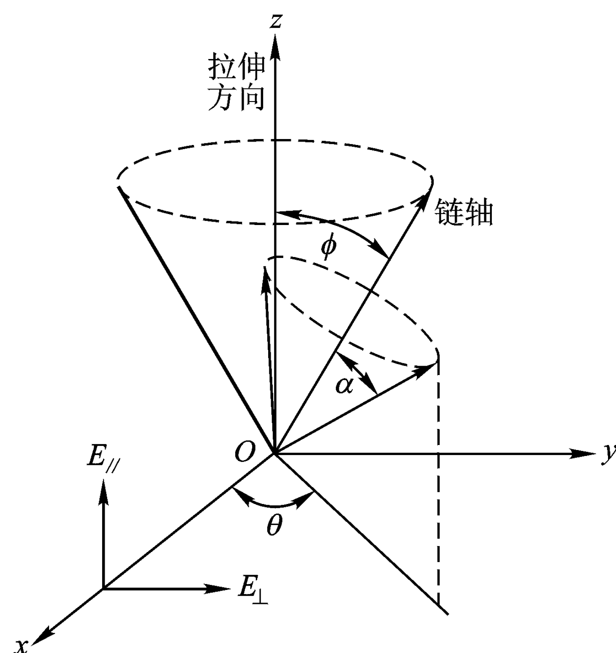


图 5 - 13　在部分取向的聚合物中跃迁矩分布模型

如图 5 - 13 所示，　和 θ 的定义如前，α 为所选的红外吸收谱带的跃迁矩 M 同链轴方向的夹角，z 轴为参考方向，测定偏振光电场方向分别同参考方向平行和垂直时谱带的吸收强度 $A_{/\!/}$ 和 $A_{\perp}$，定义

$$R = A_{/\!/} / A_{\perp} \tag{5 - 13}$$

称之为该谱带的二向色性比。谱带的吸收强度正比于电强向量 E 和跃迁矩向量 M 的点积的平方，在理想的单轴取向时，　$= 0$，这时有

$$A^{\circ}_{/\!/} = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} (EM\cos\alpha)^2 \, d\theta = E^2 M^2 \cos^2\alpha \tag{5 - 14}$$

$$A^{\circ}_{\perp} = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} (EM\sin\alpha\sin\theta)^2 \, d\theta = \frac{1}{2} E^2 M^2 \sin^2\alpha \tag{5 - 15}$$

对于未取向高分子，跃迁矩平均分配，所以

$$A^{u}_{/\!/} = A^{u}_{\perp} = \frac{1}{3} E^2 M^2 \qquad (5-16)$$

实际的取向高分子其取向是不完全的，对于取向函数为 F 的试样，可假想它有 F 分数的分子链或链段是理想取向的， 1 - F) $A_{/\!/}$ 和 $A_{\perp}$ 则是两部分的加和:

$$A_{/\!/} = FA^{\circ}_{/\!/} + (1 - F) A^{u}_{/\!/} = E^2 M^2 \quad F \cos^2 \alpha + \frac{1}{3}(1 - F) \qquad (5-17)$$

$$A_{\perp} = FA^{\circ}_{\perp} + (1 - F) A^{u}_{\perp} = E^2 M^2 \quad \frac{F}{2} \sin^2 \alpha + \frac{1}{3}(1 - F) \qquad (5-18)$$

代入式 5 - 13)

$$R = \frac{F \cos^2 \alpha + \frac{1}{3}(1 - F)}{\frac{1}{2} F \sin^2 \alpha + \frac{1}{3}(1 - F)}$$

解出 F

$$F = \frac{R - 1}{R + 2} \cdot \frac{2}{3 \cos^2 \alpha - 1} \qquad (5-19)$$

R 可由实验测定，α可由链结构估计或由已知取向度的试样来确定。

用红外二向色性研究取向问题，可根据所选择的谱带的不同分别确定晶区和非晶区的取向，也可确定整个材料的平均取向。根据振动谱带是侧基的还是主链的基团，可区分主链和侧基的取向。因而能够获得较其他方法更为广泛的取向参数。表 5 - 1 列出了几种高分子取向研究中的常用谱带。表 5 - 2 为聚丙烯纤维从红外二向色性得到的晶区取向函数 F_{R998} 和晶区与非晶区整体平均取向函数 F_{R1256} 同 X 射线衍射法测得的晶区取向函数 F_x 以及光学双折射法得到的平均取向函数 F_0 的比较。F_{R1256} 和 F_0 的值几乎相等，但 F_{R998} 和 F_x 在拉伸比 λ较低时有较大差别。

表 5 - 1　对若干聚合物进行取向测量时常用的谱带

聚　合　物	选 用 谱 带/ cm^{-1}
聚乙烯	731 1473
聚丙烯	998 998，841
聚丙烯腈	2242
尼龙 - 6	963 795，875
聚对苯二甲酸乙二酯	972 1340，1470 1370，1580

表 5-2　以不同方法测量的拉伸聚丙烯纤维的取向函数

拉伸温度/ ℃	λ	F_{R998}	F_{R1256}	F_x	F_0
22	1.0	0.198	0.251	-	0.127
	2.0	0.315	0.309	0.784	0.204
	3.0	0.662	0.615	0.883	0.687
	4.0	0.977	0.797	0.947	0.770
	5.0	0.999	0.870	0.971	0.809
110	2.0	0.367	0.385	0.846	0.309
	3.0	0.769	0.654	0.931	0.633
	4.0	0.948	0.715	0.969	0.713
	5.0	0.995	0.739	0.984	0.789

5.2.4　取向过程及其应用

高分子取向过程是分子做适应外力的运动过程。对于非晶高分子，根据取向单元的大小，可分为整链的取向和链段的取向两类
前提是链段运动，它通过单键的内旋转来完成。整个分子的取向要求高分子的各链段协同运动来实现。从难易程度来说，链段取向要比整链取向来得容易，所需时间较短。因此，在外力的作用下，首先发生的是链段取向，然后再发展到整个分子。如果分子运动速度极慢，则整个分子的取向不易实现。

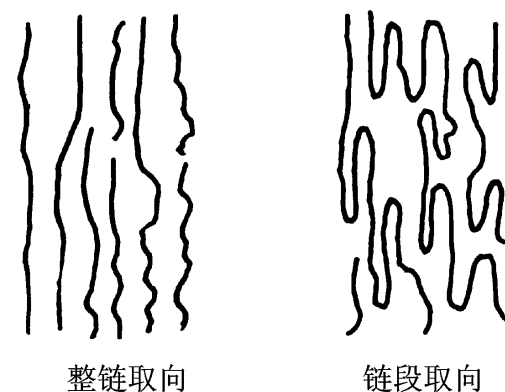


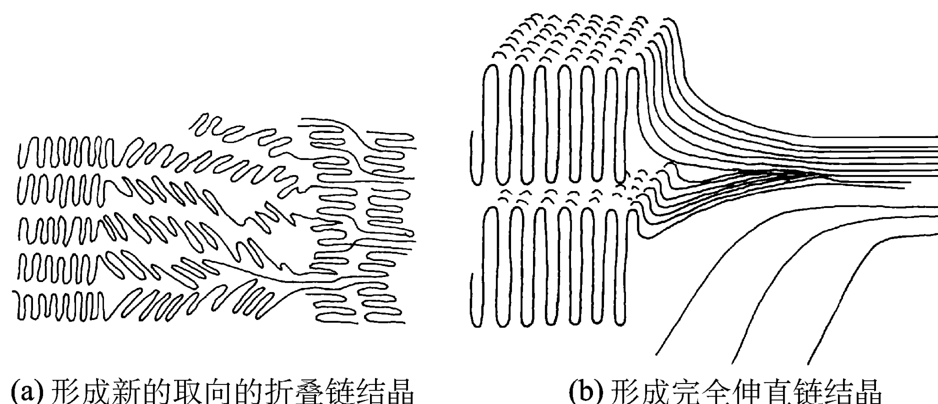
图 5-14　高分子取向示意图

高分子的取向态既然是取向单元在外加应力的作用下而实现的状态，那么在外部作用除掉以后，它便是一种不平衡状态。由于分子的热运动，它有自发回复到紊乱无序的平衡态的倾向。取向态向无序态的回复过程称为解取向过程。显然，只要条件允许，取向高分子总是要自发地解取向。在外力作用下取向越容易进行，除去外力后其解取向也越容易进行。因此，发生解取向作用时，首先发生的是链段的解取向，然后是整链的解取向。

晶态高分子的取向过程比较复杂。因对晶态结构的认识不同，对结晶高分子的拉伸取向机理也存在两种不同的观点。从折叠链模型出发，结晶高分子的非晶区在拉伸时将首先发生取向，然后是结晶的变形、破坏、再结晶，从而形成新的取向晶体。而从插线板模型出发，在非晶态时，柔性高分子链周围有数以百计的近邻分子与之缠结，形成结晶后，这些缠结部分将集中于非晶区。由于非晶区缠结得很厉害，分子运动困难，拉伸中可能一开始不发生明显的形变。此时结晶高分子的拉伸将首先发生晶区结构的破坏。

对结晶聚合物的取向过程虽然有不同的观点，但已有许多证据表明结晶聚合物在拉伸中不仅发生晶粒的取向，晶体的内部结构也发生变化。首先在弹性形变阶段，球晶被拉成椭球形，这种外形变化可从偏光显微镜下观察到。继续拉伸，球晶则变成带状结构。球晶形变过程中，组成球晶的片晶堆层间将发生倾斜、晶面滑移和转动，甚至晶片产生裂纹，解理成若干个片断，最终形成新的结晶结构——纤维结构，也可能在拉伸取向过程中，分子链沿拉伸方向重新

排列成取向晶体或伸直链晶体



(a) 形成新的取向的折叠链结晶　　(b) 形成完全伸直链结晶

图 5 - 15　晶态聚合物在拉伸取向时结构变化示意图

结晶结构的稳定性带来了结晶聚合物取向态的稳定性，只要晶格不发生破坏，解取向就不能发生。因此在温度低于熔点的条件下可以长时间保持高分子的取向态结构。

在实际应用中，可利用取向和解取向的速度不同来控制材料的取向状态。比如纤维生产中采用牵伸技术，使之单轴取向，其一维强度将大幅度提高，但是材料的弹性却因取向而遭到破坏，断裂伸长率下降，出现脆性。为了保证纤维既有高强度，又具有适当弹性，可在加工过程中用缓慢的取向过程使整个分子链得到良好取向，以达到高强度的要求；然后用较快的过程比如在适当温度下短时间的热处理使链段解取向，以提供材料弹性。就是说，适当的工艺过程可使高分子大尺寸取向而小尺寸解取向，从而使材料同时具备强度和弹性。

取向态的稳定与否同高分子链的活动能力有关。增加高分子链刚性，使分子活动能力降低，有利于取向态的稳定。但是，分子有一定的活动能力又是保证弹性的条件。如果分子链的柔性很差，固然能稳定取向态结构防止其自发变形，但因为丧失了弹性同样不能满足应用要求。因此，适合要求的分子链应该刚柔相济，既能赋予链段足够的活动性，又能使整个分子的活动性很小。很少有非晶性高分子能够满足这种要求。结晶性高分子的取向态稳定性靠比较稳定的晶态部分来维持，而其无序区提供必要的弹性，从而达到稳定的取向形态与适度的弹性形变的统一。所以大多数纤维和薄膜都由结晶性高分子制得。

第三节　高分子液晶态

5.3.1　液晶分子的结构与聚集状态

液晶态像我们熟悉的晶态、液态、气态一样，也是物质存在的一种状态。不过，只有具备某些特殊结构的物质才能在熔融或溶解后形成这种状态。液晶除了有液体的流动性外，还兼有结晶固体的取向有序性，其有序程度介于完全无序的各向同性的液态与三维有序的晶态之间。据统计，在全部的有机物中，能形成液晶态的分子大约占 5%。一般来说，可以形成液晶态的分子要满足以下三个条件。

子的长度和直径的比值

比小于 6.4 时也能形成液晶。

或易于极化的基团。

小分子液晶化合物一般可用下式表示：



式中长方框表示分子中的刚性环状结构，如1，4-苯基、2，6-萘环、1，4-环己基等；X和Y为刚性基团上的取代基，可为烷基、烷氧基、硝基和卤素等；L为两刚性段之间的连接基，可以为酯基、酰氨基、偶氮基、氧化偶氮基和反式乙烯基等；环与环之间还可直接相连，如联苯、三联苯等等。

这种具有一定长径比从而满足形成液晶相结构要求的棒状小分子称为液晶基元。如果把液晶基元同高分子相连，使之作为高分子结构单元的一部分同其他链段共同组成高分子链，那么这种高分子也可能呈现液晶状态。根据液晶基元在高分子中的位置，可以将液晶高分子分为两类：主链为柔性分子链，侧链带有液晶基元的高分子称为侧链型液晶高分子，液晶基元可同主链直接相连

时称为主链型液晶高分子，液晶基元之间可由化学键相连，这时整个高分子是完全刚性的，可把整个高分子链看成是一个长径比非常大的液晶基元

液晶基元之间则由柔性链段相连接

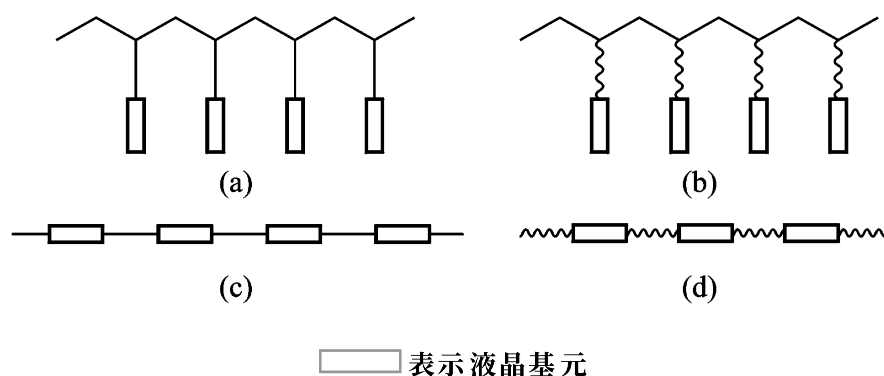


图5-16　高分子液晶的类型

根据液晶的生成条件，也可把它分为两类：把物质溶解在溶剂中所形成的液晶叫做溶致液晶，而把加热到其熔点或玻璃化温度以上形成的液晶称为热致液晶。

液晶有三种不同的结构类型：近晶型、向列型和胆甾型，它们的分子排列形式如图5-17

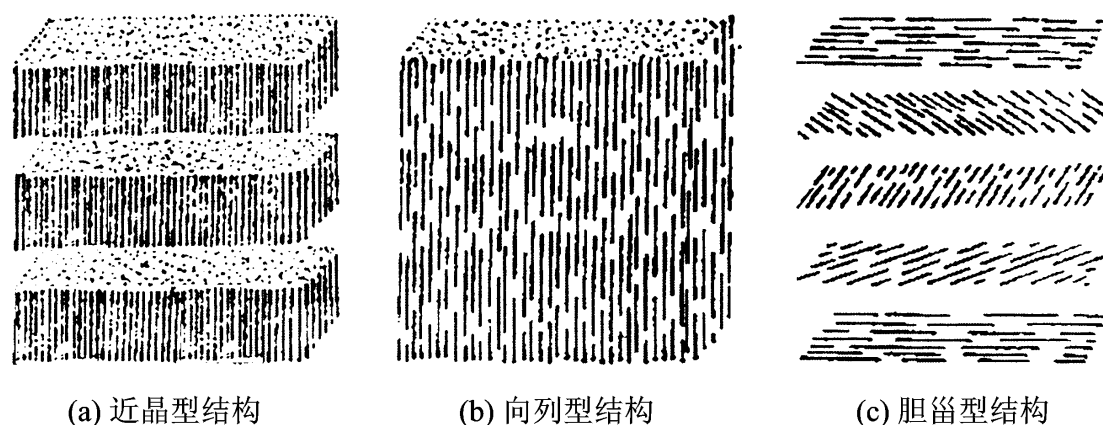


图5-17　三类液晶的结构示意图

所示。

近晶型液晶中，液晶基元相互平行排列成层状结构，基轴向与层片平面垂直。层内棒状结构的排列保持着大量的二维固体有序性。棒状结构在层内可以移动，但不能来往于层间。因此，不能发生垂直于层片方向的流动，而片层之间可以相互滑移。

向列型液晶中，液晶基元仅仅是彼此平行排列，不形成层状，它们的重心排列是无序的，只保留固体的一维有序性，液晶基元可以沿其轴向移动。

胆甾型液晶的名称来源于一些胆甾醇衍生物所形成的液晶态结构。实际上，许多同胆甾醇无关的其他分子也可呈这种形态。在这类液晶中，液晶基元彼此平行排列成层状结构，但同近晶型结构不同，其轴向在层面上，层内各基元之间的排列同向列型相类似，重心是无序排布的，相邻的层与层之间，基元的轴向取向规则地依次扭曲一定的角度，层层累加而形成螺旋面结构，因而有极高的旋光本领。

5.3.2 结构对液晶行为的影响

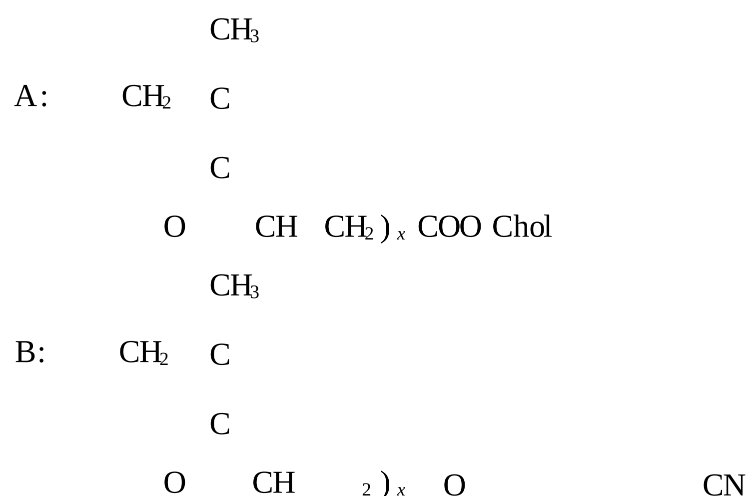
结构对液晶行为的影响包括三个方面：形成液晶的可能性、液晶相的结构形态和液晶的转变温度。下面对侧链型液晶高分子和主链型液晶高分子分别进行讨论。

1. 侧链型液晶高分子

侧链型液晶高分子结构上可分为三个部分：聚合物主链、液晶基元和连接两者的连接链段。液晶基元对液晶态的形成无疑起主要作用，但主链和连接链段的结构则决定了液晶基元是否能够在一定条件下形成有序排列及其排列方式，从而对液晶行为产生影响。

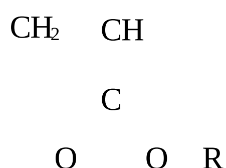
连接链段的影响　连接链段通常为柔性链段，它的引入可降低高分子主链对液晶基元的排列与取向的限制，减弱两者的相互作用，降低主链构象变化对侧链液晶相所形成的干扰。这种作用一些文献上称为“去偶”作用。就是说，因为其去偶作用，柔性连接链段的引入通常有利于液晶相的形成与稳定。

重复单元如下所示的两类聚合物：



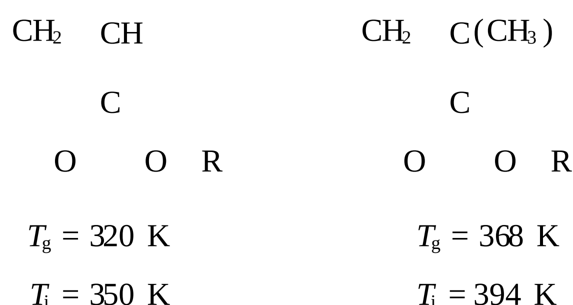
其中 Chol 表示胆甾醇基，研究表明，当 $x=2$ 时，A、B 都没有液晶相形成，而 A 的 $x=5$，6，8，10，11，B 的 $x=5$，11 时，因为柔性链段的增长，两种聚合物都呈现近晶型液晶行为。

虽然多数情况下，连接链段的去偶作用对液晶态的形成有利，但也有例外的情况，例如由下列结构单元形成的聚合物：



当联苯基同酯基直接相连时，高分子有近晶型液晶的性质，而当 R 分别为—CH_2—，—　$_2)_2$—O—和—　$_2)_6$—O—时，虽然引入了长短不同的柔性链段，但相应的聚合物都没有液晶性质。有人认为造成上述现象的原因是：酯基同联苯基基元直接连接时，有合适的空间效应和极性效应，能形成液晶态，这时引入柔性链段，则破坏了这种效应，液晶就不能形成了。

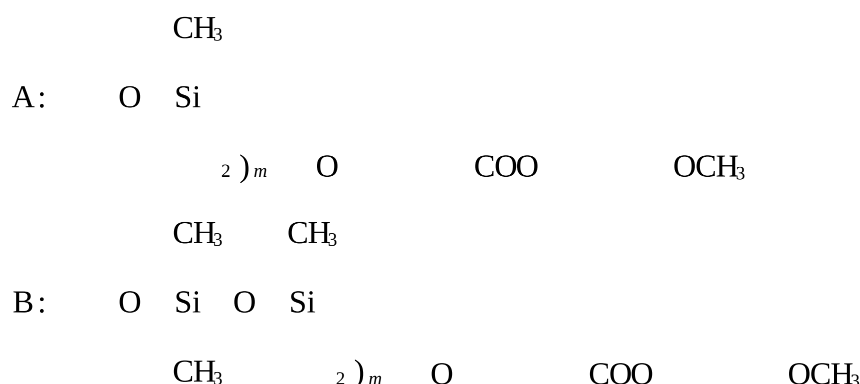
主链的影响　主链的柔性可影响液晶的稳定性。通常主链的柔性增加，使液晶的转化温度降低。液晶状态是在一定温度范围内存在的。无定形高分子在其玻璃化温度以上、结晶性高分子在其熔点以上时，如果不出现液晶相，则都呈各向同性的“清亮”状态，若有液晶相形成，因其光学的各向异性，使得材料呈“混浊”状态。形成液晶态时，T_g 或 T_m 为形成液晶相的温度起点，继续升温，在某温度下将发生各向异性的液晶相向各向同性的非晶相的热力学转变，物质由“混浊”变为“清亮”，这一转变温度称为清亮点 T_i。增加主链刚性可使 T_g（或 T_m）T_i 都升高。下面两种单元构成的聚合物都可形成向列型液晶，从它们的液晶转变温度可说明这一规律。



式中 R 为



主链的柔性有时影响液晶的相态，重复单元如下的两类聚合物：



其液晶相态和转变温度列于表 5 - 3 中，聚合物 B 同 A 比，主链上每两个连有液晶基元的链节之间多加了一个不带液晶基元的链节，因而具有较大的柔性，它不但表现出较低的转化温度，且在 $m \geq 4$ 时出现了近晶型液晶态。

表 5 - 3　聚硅氧烷侧链液晶的相变行为

聚　合　物	m	相　　态	T_g/ K	T_i/ K	ΔT/ K
A	3	向列型	288	334	46
	4	向列型	288	368	70
	6	向列型	330　T_m)	381	51
B	3	向列型	276	294	18
	4	近晶型	267	323	56
	6	近晶型	263	350	87

液晶基元的影响　液晶基元的长度增加，通常使液晶相温度范围加宽，增加液晶相的稳定性。下面两种结构单元形成的聚合物：

CH2　C(CH3)

C

O　O　C6 H12　O　COO　OCH3

CH2　C(CH3)

C

O　O　C6 H12　O　COO　OCH3

前者在 309 K　T_g)　T = 65 K，而后者在 333 K　T_g)　T 达 202 K，且有有序程度较高的近晶型液晶生成。

2. 主链型液晶高分子

链柔性　完全刚性的高分子，一般有很高的熔点，通常不出现热致液晶，它们可在适当的溶剂中形成溶致液晶。例如，聚对苯甲酰胺溶解在二甲基乙酰胺/ LiCl 中，或对苯二甲酰对苯二胺溶解在浓硫酸中，在一定浓度下，刚性分子呈有序排列，形成向列型液晶。由于液晶态的出现，使溶液黏度下降，利用这一特性，可实现在高浓度低黏度的状态下进行“ 液晶纺丝 ”，因为液晶分子的取向性，纺丝时在较低的牵伸速度下也可获得相当高的取向度，避免了纤维在高倍拉伸时产生应力和受到损伤，所以采用液晶纺丝技术可获得高强度高模量的纤维。

在主链液晶基元之间引入柔性链段，增加了链柔性，使高分子的 T_m 或 T_g 下降，这类高分子可能呈现热致液晶行为。研究较多的是含多亚甲基柔性链段的聚合物，另外对含聚环氧乙烷和聚二甲基硅氧烷柔性链段的聚合物也有报道。柔性链段对主链型液晶的影响一般有以下规律：

响聚合物液晶态的有序度，一些研究表明柔性链段的增长使聚合物液晶由向列型转变成近晶型；

能形成液晶态；

效应”。例如下列聚合物

O　C　CH2 $_x$COO　C　C

O　CH3 H

在 $x=6\sim12$ 时都具有液晶行为，一般为向列型液晶，在 $n=13$，14 时还能呈现近晶型液晶相，转化温度如图 5 - 18 所示，随 x 的增加，T_g 和 T_i 呈下降趋势。柔性链段含偶数碳原子的聚合物比含有奇数碳原子的转化温度要来得高。

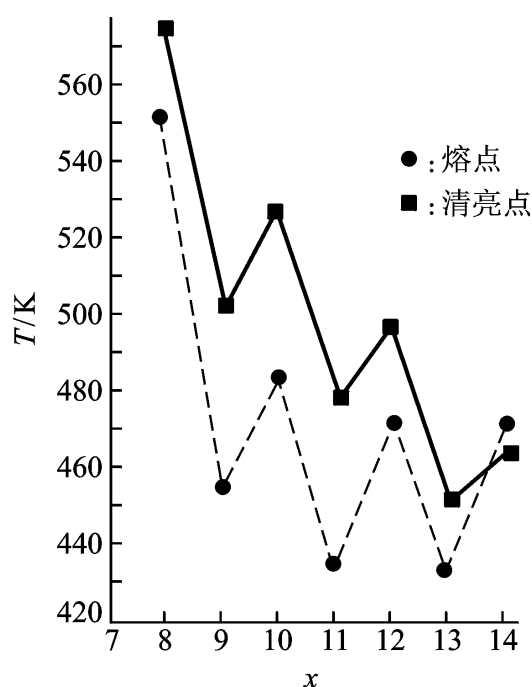


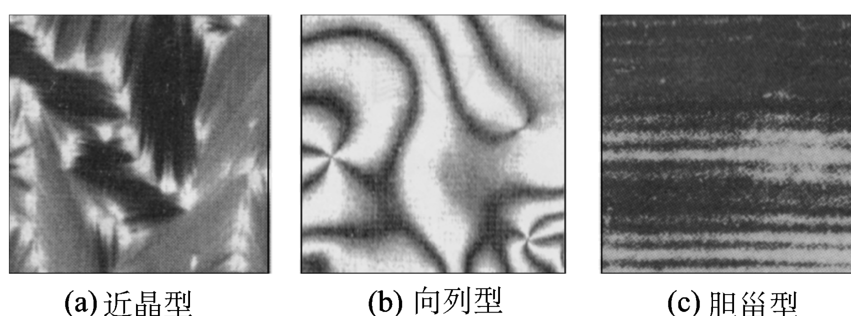
图 5 - 18　液晶聚合物 [O C (CH$_2$)$_x$ C O　C C]$_n$ 的相转变温度
O　O　CH$_3$ H

液晶基元　增加刚性链段的长度，则增加了液晶基元的长径比，有利于液晶的生成与稳定。在液晶基元上引入取代基，增加了液晶基元的直径，则长径比下降，使 ΔT 减小。液晶基元的极性一般有保持液晶稳定性的作用。液晶基元结构上的细微差别有可能关系到液晶行为的是否出现，这也可能是极性的差别造成的。

5.3.3　液晶高分子的表征

液晶态的表征一般不需特殊的实验手段，许多研究普通聚合物的仪器都能用来研究液晶行为，不过每种方法都有其不足之处，往往需要几种方法配合才能准确了解液晶的形态与结构。

偏光显微镜是用来直接观察液晶形态的常用仪器。利用液晶态的光学双折射现象，在带有控温热台的偏光显微镜下，在液晶温度区间，可观察到液晶物质因织态结构的差别产生的特征的明暗条纹，近晶型液晶可能有焦锥形或扇形纹理，向列型液晶表现出丝纹状纹理图像，而胆甾型液晶则可能形成平行走向的消光条纹



(a) 近晶型　(b) 向列型　(c) 胆甾型

图 5 - 19　高分子液晶的偏光显微镜照片

温度。

高分子的熔体黏度很大，因而其液晶的特征织态结构常不像小分子那样能很快地形成，有时不能只根据观察到的图形来判断高分子液晶的类型，而要辅以其他手段。

高分子发生熔融或玻璃化转变之后，若有液晶相出现，继续升温到 T_i，可通过 DSC 或 DTA 直接测量由液晶态向无序态转变的热效应，由热行为可确定液晶相转变温度。T_m 或 T_g 的大小往往同试样的热历史有关，但一般认为 T_i 同试样的热处理没有多大关系。若升温或降温速度很慢，可认为它是相平衡过程。可据此计算相变过程的熵变。热分析的缺点是不能直接观察液晶形态，少量的杂质也可能出现吸热或放热峰，影响到液晶态的正确判断。

同研究晶态结构的原理类似，可用 X 射线的广角衍射或小角散射研究液晶态结构。液晶相可产生 X 射线衍射环，在外场作用下使液晶分子取向，则衍射环退化为弧，利用 X 射线衍射强度可计算其取向因子。对于近晶型液晶，可测定其层间周期、液晶区域尺寸等结构参数。

此外，还有根据取向的液晶态与无序状态的黏度差别来研究液晶现象的流变学方法。电子衍射、核磁共振、电子自旋共振、流变光学等手段也被用来研究高分子液晶行为，并取得了一定的成功。

第四节 多组分多相高分子体系

5.4.1 高分子共混体系

非晶高分子聚集态为无定形状态，而结晶高分子则可出现结晶部分和非晶部分共存的“两相”结构，结晶条件不同，可导致不同的两相织态结构。不过在 T_m 以上，结晶熔化，它们仍是均匀的单相体系。在实际应用中，还有另一种“多相”体系，它是把一种高分子同其他物质在不同条件下混合而得到的，这类以高分子为基体的材料即使在熔融状态下仍可为两相
相)
本节限于两种高分子混合在一起所形成的多相材料——高分子共混体系——的有关结构与形态。

高分子共混是改善高分子性能的重要手段之一。通过共混可以达到提高应用性能、改善加工性能或降低成本的目的，因而引起了广泛的关注。在冶金工业中，人们曾为寻找金属材料而把不同的金属做成合金，结果获得诸多性能优于纯金属材料的新型材料。同合金的情况相似，把高分子混合在一起组成多相材料，也可获得综合性能比单一组分更优秀的新材料。因此也把通过合金化使性能得到显著改善的高分子共混物形象地称为高分子合金。

制备共混高分子的方法可分为两类：一类为物理共混，包括熔融状态下的机械共混、溶液共混、乳液共混等；另一类为化学共混，包括一种单体在另一种聚合物中进行聚合的溶胀聚合、核 - 壳型乳液聚合等。上述共混，使两种共混组分之间没有化学键生成，如果把接枝共聚物和嵌段共聚物也包括在化学共混之列，因为它们在聚集态中不同的组分也各自形成自己的“相”，这时两种共混组分之间则有化学键相连接。

共混高分子依原始组分的结晶性可分为三大类，即非晶 - 非晶、结晶 - 非晶和结晶 - 结晶共混体系。每一类可再根据各组分的力学性能和相对含量进一步分成几个小类。简单地说，对

于变形性较低、结晶程度较大的体系一般为塑料材料，而变形性较高、结晶性较差的体系则作为橡胶材料。

在高分子混合体系中，有时两个组分可在分子水平上混合在一起而出现热力学上的均相体系。但大多数情况下，两组分的混合并不能达到分子水平，组分各自成相而形成非均相体系。正是这种非均相织态结构赋予了材料独特的性质。研究相态结构及其同性能的关系是共混高分子研究的核心问题之一。

5.4.2　高分子的相容性

把两个组分混合，如果它们能形成热力学上的均相体系，就称为这两个组分是相容的。否则，就称为是不相容的。按照这个定义，只有极少的高分子混合体系是相容的，而有实用意义的高分子共混体系大都是不相容的，两种高分子组分在混合后仍保持自己的相。不过，高分子的共混物又有它的特殊性，两高分子组分之间虽然不能形成分子水平上的混合，但能实现超分子水平上的混合，相与相的界面层上分子链之间还可有某种程度的相互渗透，不同的混合体系其两相之间的混合程度和两相界面的彼此间相互作用情况是不一样的，这时用高分子的“相容性”的概念来体现这种差别。就是说，两个热力学上不相容的组分之间还有一个超分子水平混合的相容性好坏的问题。

如果两组分互溶是热力学上的自发过程，则要求混合自由能的变化 ΔG_M 小于零，ΔG_M 的值取决于混合过程的熵效应和热效应。按照高分子溶液的格子理论，高分子 A 同高分子 B 的混合，构象熵为

$$\Delta S_M = - R\frac{V}{V_m}\quad\frac{{}_A}{x_A}\ln\quad{}_A + \frac{{}_B}{x_B}\ln\quad{}_B \qquad (5-20)$$

其中 ${}_A$ 和 ${}_B$ 分别表示组分 A 和组分 B 的体积分数，V 和 V_m 分别表示混合物的总体积和统计链段的摩尔体积，x_A 和 x_B 分别表示两组分的统计链段数。由于高分子的分子量很大 x 很大） ΔS_M 很小。高分子之间的混合一般为吸热过程，$\Delta H_M > 0$，所以，ΔG_M 一般为正值，即体系是不相容的。只有个别的体系有明显的放热效应，这时可达到热力学相容。

虽然具有实用价值的高分子共混体系主要是不相容体系，但是两组分的相界面之间则希望有较强的相互作用，或者说需要有强的界面粘合力，以便能很好地传递应力。否则，界面粘合得不好将导致材料性能变劣。因此，增加不相容的两相的粘合力或者说增加其相容性是十分重要的。为改善组分间相容性，有时通过嵌段与接枝共聚、网络互穿等强制手段来实现；通常的增容手段是加入同两种共混高分子组分都有一定相容能力的第三组分，称之为增容剂。

较简单的评价共混高分子相容性的方法有：

共同溶剂法　它是研究共混物相容性的比较原始的方法。其做法是将两种聚合物等量地溶于共同溶剂中，放置观察，如发生相分离，则认为两者是不相容的。反之，则表示两者相容。但是，两组分即使在共同溶剂中相容，并不一定在固相中也相容，因此，该法有时会得出不正确的结论。

透明性　将共混物用溶液浇铸法或压片法制成膜，根据膜的透明性来判断体系的相容性。如果膜是透明的，则至少可以认为在可见光波长的范围内体系是均匀的，而不透明的膜则认为是不相容的多相体系。但是，当相容的体系中有部分结晶时，也会出现不透明现象，而折光指

数相同或相近的两种聚合物即使不相容，共混物也可以是透明的。这是应用此法时需要注意的问题。

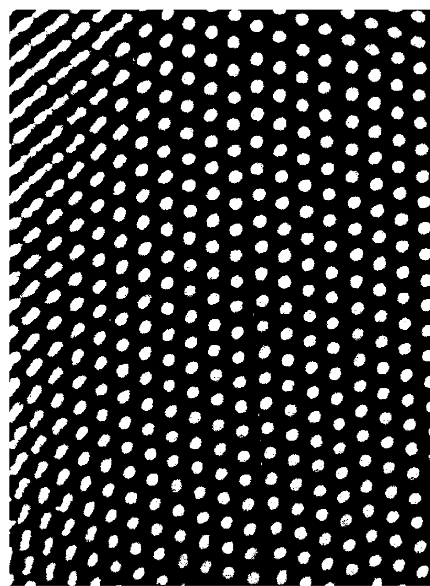
T_g 法 T_g 是指高分子从变形性很小的玻璃态向变形性很大的高弹态转变的温度
章) T_g 同组分的相容性有关。完全相容的体系，只有一个 T_g，数值介于两组分的 T_g 之间。完全不容的体系，T_g 同各自均相时一致。有一定相容性的体系，T_g 则向内移动：T_g 较高的组成共混后 T_g 有所降低，而 T_g 较低的组分共混后 T_g 要有所上升。这种变化越大，表示相容性越好。需要指出的是，T_g 是一个宏观物理量，只有一个 T_g 的共混体系仅仅意味着在分子链段的尺寸范围的混合是均匀的，不一定就等于是在分子水平上的混合。有很多方法可测定聚合物的 T_g，它们都广泛用于共混高分子的研究中。

5.4.3 共混物的相态结构

相容性好的体系为均相体系，相容性极差的体系则为宏观的相分离体系。大多数共混高分子体系属于两者之间，既有某种程度的相容性，产生较小尺寸的超分子水平上的混合，又能保持各自的相态。其相态结构有以下特点：

小，是亚微观水平上的分相，只有通过电镜才能观察到两相结构的存在。从外观上看则是均匀的。由于高分子/ 高分子混合物的本体黏度很大，分子或链段的运动非常困难，相当于处于冻结状态。因此，这种热力学上不稳定的多相体系一般不再发生进一步的相分离，而是处于相对稳定的状态。或者说，共混体系处于动力学上的稳定状态。如果把两组分分子之间以化学键连接，如嵌段共聚物，则形成的多相体系在热力学上也可以是稳定体系。

寸分散于连续相中。两个组分的相容程度越佳，则分散得越好。在某些特定条件下，两者也可能均呈连续相。两个组分中哪一个连续主要取决于组分的相对含量和相对熔体黏度，还同混合方式有关。通常浓度较大的组分或黏度较小的组分倾向于形成连续相。两种效应抵触时，决定于占优势的那种效应。某些嵌段共聚物的相态结构中，分散相的相区尺寸及其在连续相中的分布都均匀，彼此间有确定的距离，具有结晶学上的规则性，即相区分布具有广泛有序性。一些文献中称之为大晶格结构或超晶格结构。图 5 - 20 所示为苯乙烯 - 丁二烯星型嵌段共聚物中苯乙烯段分散微相呈有序排布的电镜照片实例。



白点 $M_w = 8.95\times10^5$；微相直径 = 28 nm；
立方单元间距 = 45.7 nm；
聚苯乙烯质量分数为 27%

图 5 - 20 苯乙烯 - 丁二烯星型嵌段共聚物的形态图

间的界面区
互渗透，相互扩散，其扩散深度即为界面厚度。相容性越好，则界面厚度越大。图 5 - 21 示意了界面相附近 A，B 两组分的质量分数变化。界面区中心质量分数相等。然后向两侧逐渐过渡到纯 A 相或 B 相。

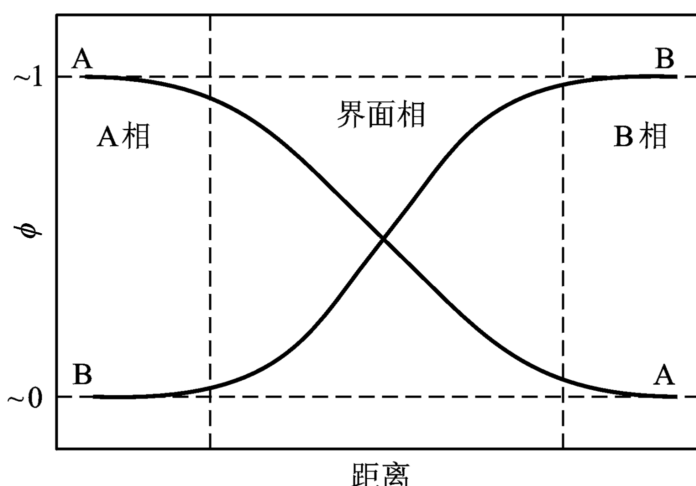


图 5 - 21　界面区组分质量分数变化示意图

虑晶态结构、晶相同非晶相的织态结构等因素，使得聚集态结构更加复杂。

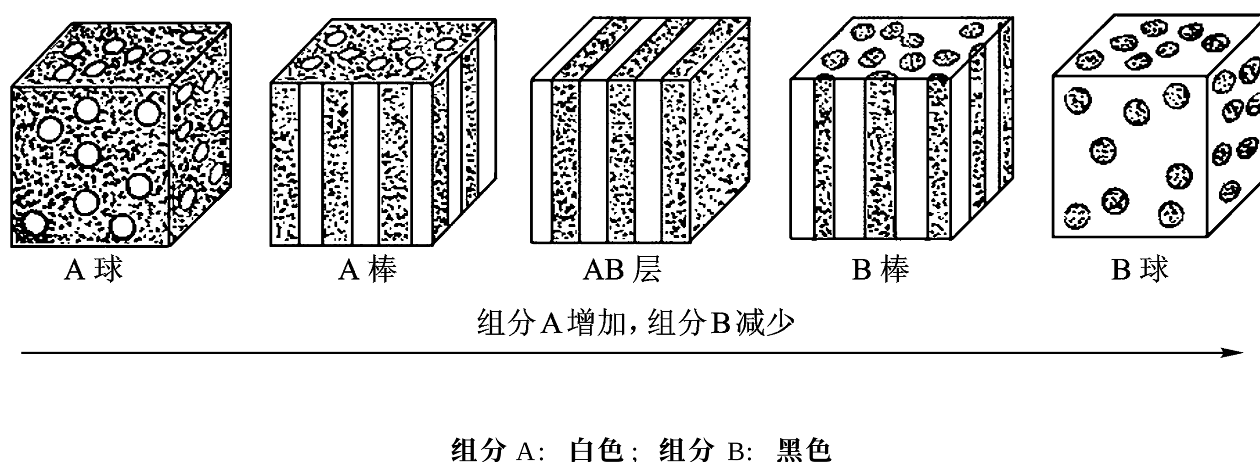
5.4.4　相态结构的影响因素

1. 浓度

组分浓度是决定共混物形态的重要因素。随相对浓度的变化共混物的相结构要逐渐改变。A，B 两组分共混物织态结构的理想模型如图 5 - 22 所示，随 A 浓度的递增，A 相可由球状依次变成柱状、层状、乃至全连续相。这个结构模型已经得到了一些物理共混体系及嵌段共聚体系

形态同时出现的情况。特别值得提及的是柱状向层状过渡的中间状态，在一定条件下，嵌段共聚物的柱状微区发生有序支化形成似金刚石结构的连续网

中，从而形成双四面体连续相区互穿网络。图 5 - 25 另给出了苯乙烯 - 异戊二烯两嵌段共聚物的相态随组成的变化。



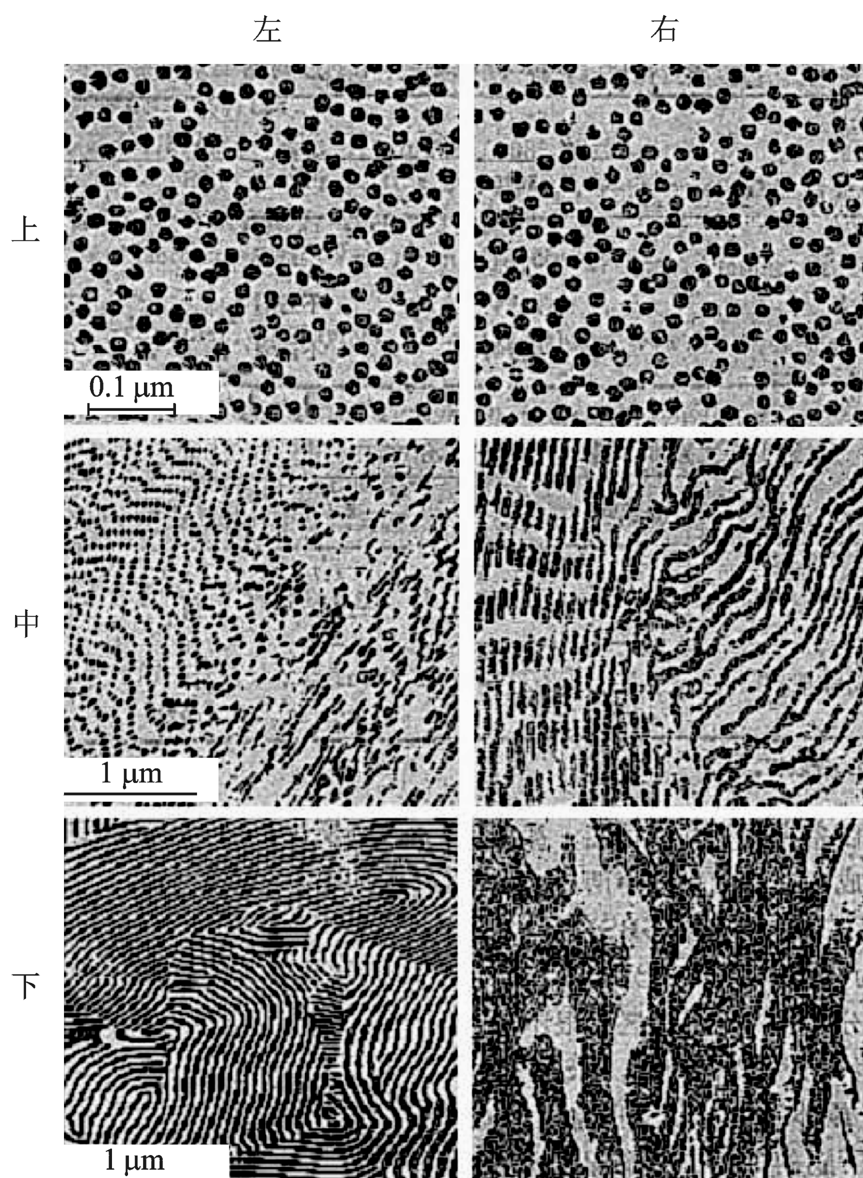
组分 A：白色；组分 B：黑色

图 5 - 22　非均相多组分聚合物的织态结构模型

2. 分子量

研究发现分散相的分子量的增加使相容性下降及分散相相区尺寸增加。例如聚甲基丙烯酸甲酯

于表 5 - 4 中，可见随 PMMA 分子量的增加和浓度的增加，共混物相容性下降。表 5 - 5 列出了上述共混体系分散相相区平均尺寸同 PMMA 分子量及浓度的关系。PMMA 随浓度和分子量的增



左列：薄膜横断面；右列：薄膜纵剖面

上行：苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物，丁二烯/苯乙烯：20/80；

中行：S-B嵌段，B/S：40/60；下行：S-B-S嵌段，B/S：60/40

图 5-23 丁二烯-苯乙烯和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的电镜照片

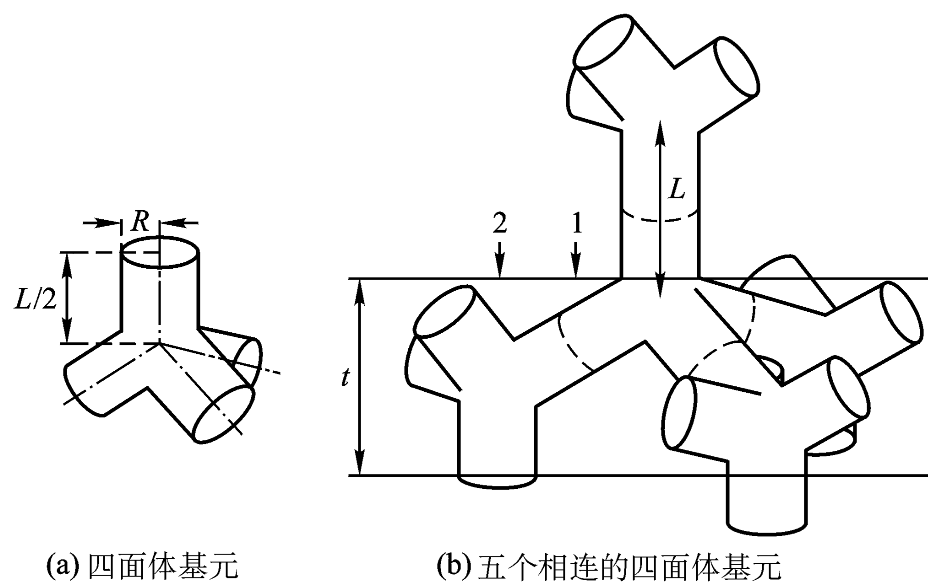
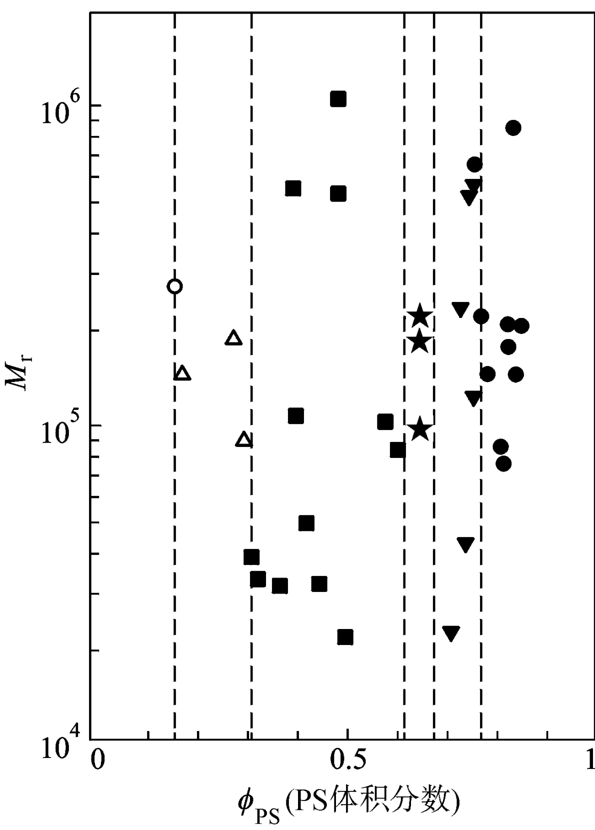


图 5-24 微区有序支化示意图



■ PS - PI 片层；△ PS 柱；　PI 柱；★ PI 四面体；○ PS 球；● PI 球

图 5 - 25　聚苯乙烯 - 异戊二烯的相态结构

加，相区尺寸增大，最终转化为连续相。

表 5 - 4　PMMA/ PS 共混体系的透明性

PMMA/ %	分　子　量		
	3 600	5 700	8 400
5	透明	半透明	不透明
10	半透明	不透明	不透明
20	半透明	不透明	不透明

表 5 - 5　PMMA/ PS 共混体系中分散相平均直径(单位: μm)

PMMA/ %	分　子　量				
	3 600	5 700	8 400	19 900	49 000
5	0	2.6	4.7	6.6	10.8
10	1.2	4.5	12.5	21.6	大于 130
15	-	-	-	55	(80)*
20	3.8	9.1	93	129	小于　*
25	-	-	大于 150	(82)*	-

* 括号中数字，PS 为分散相。

3. 增容剂

在物理共混中，为改善两组分间的相容性，常常向体系中加入第三组分——增容剂。增容剂可以是与 A，B 两种高分子化学组成相同的嵌段或接枝共聚物，也可以是与 A，B 的化学组成不同但能分别与之相容的嵌段或接枝共聚物。少量增容剂的加入可使分散相的体积变小，界面变得粗糙。增容剂用量很大时，均聚物 A 和 B 可容于共聚物
区尺寸比单纯的嵌段共聚物的相区尺寸来得大。

4. 溶剂

用溶液共混法制备高分子共混体系，微区结构将受到所用溶剂的影响。溶剂对两组分的溶解能力不同，将造成溶剂挥发过程中两组分沉淀次序上的差异。有人认为先沉淀的往往形成分散相。对苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯
发现，以苯/ 庚烷为溶剂的试样 PB 为连续相，用四氢呋喃/ 丁酮为溶剂时 PS 为连续相，而用四氯化碳作溶剂则相分离不完全，微区界限不明显。对于这一现象的解释是：苯/ 庚烷体系中，庚烷首先挥发，留下苯是 PB 的良溶剂，PS 首先沉淀，PB 有较大的浓度，随着苯的挥发形成连续相。在四氢呋喃/ 丁酮体系中，四氢呋喃先挥发，留下的丁酮是 PB 的不良溶剂，PB 沉淀，PS 在丁酮中溶胀，随丁酮的挥发 PS 逐渐收缩形成一个硬的连续网。尽管 PS 浓度较小，但仍能呈连续相。在四氯化碳体系中，四氯化碳的挥发使 PS 夹杂着部分 PB 沉淀，微区界限不清。

5. 外部因素

共混物相态结构同环境有关。主要表现为温度效应，实验上可观测到一些共混体系的高临界溶混温度
全相容的一相。因此，相分离体系的相容性受温度影响，即使是组成完全相同的共混体系，不同的加工温度与热处理工艺也可导致不同的分散程度。

共混体系的表面要受到周围接触环境的影响，表面形态可因环境不同而发生变化。通常的大块材料比表面积小，表面效应可忽略，但是对于多组分超薄膜，其相态将受到成膜基片和空气氛围的显著制约。简单地讲，对基片亲和力较强的组分趋于沉入底部，对空气氛围亲和力较强的组分趋于浮向表面。如果某一组分同时对基片和空气氛围都有较强的亲和力，它将趋于形成连续相。

习题

1. 简述非晶态无规线团模型的基本思想。
2. 高分子取向态可由哪些方法表征？各基于什么原理？
3. 通常用结晶性高分子做纤维材料，为什么？
4. 解释说明以下概念：热致液晶，溶致液晶，主链型液晶，侧链型液晶，清亮点 T_i)
5. 试结合高分子液晶的结构特点与形成条件，对其流动性加以分析。
6. 何谓高分子共混体系的相容性？如何改善相容性？
7. 将 A、B 两种高分子共混，通常会出现哪些相态结构？
8. 以高分子取向单元的长度为半径单位做单位球，则可由取向分布函数 q　θ,　)
   义为取向单位一端在原点、另一端出现在方向角为 θ,　)　　L_x，L_y，L_z 分别表示取向单元在三个正交坐标轴上的投影。1)　$L_x^2\rangle$　$L_y^2\rangle$　$L_z^2\rangle$　　2)　$L_x^2\rangle + \langle L_y^2\rangle + \langle L_z^2\rangle = 1$

参考文献

1. Wunderlich B. Macromolecular Physics Vol I. New York, London: Academic Press, 1973
2. 莫志深．聚合物晶态及非晶态结构研究的进展．见：施良和，胡汉杰主编．高分子科学的今天和明天．北京：化学工业出版社，1994，122
3. 钱保功．高聚物的转变与松弛．北京：科学出版社，1986
4. Mark J E. Physical Properties of Polymer. Washington D C: American Chem Soc, 1984
5. Elias H G. Macromolecules Vol 1. 2nd ed. New York: Plenum Press, 1984
6. Walasek J. J Polym Sci: Part B Polymer Phys. 1988
7. Olabisi O. Polymer: Polymer Miscibility. New York: Academic Press, 1979
8. Hasegawa H. Macromolecules, 1987
9. 殷敬华，莫志深．现代高分子物理学 上册．北京：科学出版社，2001．第三章，第九章，第十一章
10. 周其凤．液晶高分子的结构与性能：高分子实验与专论．北京：北京大学出版社，1990. 168
11. 吴大诚．高分子液晶．成都：四川教育出版社，1988
12. 钱人元．高分子聚集态的几个基本问题．见：冯新德等编．高分子化学与物理专论．广州：中山大学出版社，1984，139

第六章　聚合物的分子运动与转变

聚合物材料同小分子物质相比具有多方面的独特性能，其根本原因在于高分子材料具有特殊的结构。高分子的分子运动架起了微观结构与宏观性能的桥梁。一种结构确定的聚合物，确定了它的分子运动方式，也就确定了它的性能。例如，在室温下，聚顺丁二烯柔软而富有弹性，可在较小的外力作用下发生较大的形变，且形变在外力除去后可以回复；而聚甲基丙烯酸甲酯则有较高的模量，不易变形，是像玻璃那样硬而脆的固体。产生这种现象的原因就在于两种聚合物的分子运动的难易程度不同，在室温下具有不同的运动方式。如果改变环境，例如把温度升高到110 ℃以上，聚甲基丙烯酸甲酯也可变得像橡皮一样柔软，失去低温时的脆性。因为环境的变化引起了分子运动方式的改变。高分子物理的研究目标是建立结构与性能的关系，使我们能够根据材料的使用要求来选择和设计高分子的结构、根据聚合物的结构与应用来选择和设计其加工工艺。了解分子结构与外部环境对聚合物分子运动的影响对上述目标的实现具有重要作用。

第一节　分子运动的特点与材料的力学状态

6.1.1　分子运动的特点

分子运动是指分子内的原子的振动、转动以及分子的平动。高分子具有相当高的分子量，包含有数目庞大的化学键，其分子内旋转在分子运动中扮演着重要角色。分子内部的许多运动模式是由各化学键的内旋转的协同作用来实现的。不同的运动模式表现为聚合物不同的物理性能。同小分子相比而言，高分子的分子运动具有运动单元的多重性、分子运动强烈地依赖于温度和时间等特点。

1. 运动单元的多重性

高分子的结构是多层次的，不同的高分子的主链结构或侧基之间存在差别。高分子链可以是线链、支链或网链，分子量具有多分散性，链的长短参差不齐，还可能形成非晶、结晶、取向、共混等不同的聚集状态。这就造成高分子的运动单元具有多重性，可概括为以下几个方面。

晶区运动　指结晶性高分子晶区的局部松弛、折叠链的呼吸运动、晶型转变、晶区缺陷运动等。

侧基运动　如侧基相对主链的摆动、转动以及侧基自身的内旋转等运动。

链节运动　指高分子主链上的几个化学键的协同运动、杂链高分子的杂链节运动等。

链段运动　指众多个链节的协同运动，即高分子链的一部分相对于其他部分的运动。

整链运动　指高分子各部分链段的协同运动，使高分子链作为一个整体发生质心的位移。宏观表现为高分子的流动。

2. 分子运动的时间依赖性

高分子从一种状态通过分子运动转变为另外一种状态，这一过程表现为松弛过程。完成分子运动需要一定的时间。运动单元越大，运动中所受到的阻力越大，所需要的时间也就越长。高分子材料在外场作用下，原先的平衡状态将遭到破坏，处于非平衡状态时某一物理量
体积、模量和介电系数等)　　　　t 的函数，随时间的延续逐渐达到新的平衡态的数值。以形变回复为例，用外力把长度为 x 的材料拉长到 $x + \Delta x_0$，当外力除去后，平衡被破坏，最终材料长度可回缩到 x。但这一过程是逐渐完成的，长度增量 Δx 随时间的变化如图 6 - 1 所示，可表示为

$$\Delta x \quad t) = \Delta x_0 e^{-t/\tau} \tag{6 - 1}$$

式中 τ 是一常数，表示形变回复到 Δx_0 的 e^{-1} 时所需要的时间，称为松弛时间。显然，松弛时间的长短对应于分子运动速度的高低。松弛时间较长时，形变回复较慢，反映了微观上使形变回复的分子运动的速度较小。

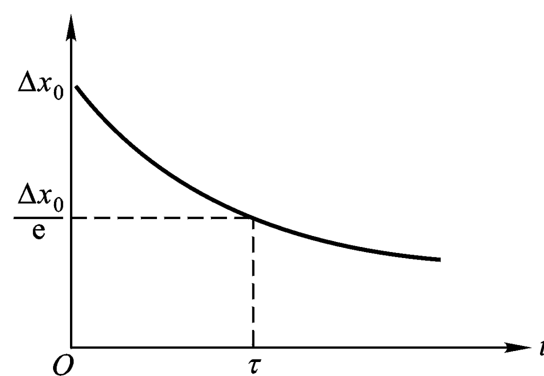


图 6 - 1　形变回复曲线示意图

小分子运动的松弛时间通常很短，如小分子液体室温时最短的松弛时间只有 10^{-8}～10^{-10}s。在我们通常的时间概念里觉察不到运动随时间的变化，可认为松弛过程是即时完成的。高分子运动的松弛时间同运动单元的大小有关，键长与键角的变化同小分子运动的松弛时间相似，而链段运动的松弛时间较长，整链运动的松弛时间更长。除了运动单元的尺寸以外，松弛时间还受分子链柔性、分子间作用力的大小的影响。凡是增加链柔性和降低分子间作用力的因素都有利于分子运动，使松弛时间减小。聚合物分子的结构具有多层次性，其分子运动是多模式的。运动单元的尺寸越大，实现该单元从一种状态运动到另一种状态的模式就越多。不同层次的运动单元、不同的运动模式对应于不尽相同的松弛时间。因此聚合物体系的松弛时间不可能是单一的。因运动受阻程度不同，松弛时间可从同小分子相当的松弛时间延续到几个月、几年甚至更长，即聚合物分子运动的松弛时间是一定范围内从小到大的一个序列或看成为一个连续分布，可用“松弛时间谱”来表示。

3. 分子运动的温度依赖性

温度的升高一方面可使运动分子的内能增加，另一方面可使聚合物的体积增加，两种效应都有利于分子运动。从能量方面考虑，运动单元做某一模式的运动需要具有一定的能量，当温度升高到运动单元的能量足以克服所需克服的能垒时，它就处于活化状态，从而激发了这一模式的运动。从体积效应考虑，分子运动需要一定的空间，温度的升高可使聚合物体积膨胀，增加了分子间的自由空间。当自由空间增加到某种运动模式所需要的尺寸后，这一运动就可方便的进行。能量和体积的增加，都将使运动过程加快，即使松弛时间缩短。

从活化能的概念出发，松弛时间同温度的关系可用 Eyring 理论描述:

$$\tau = \tau_0 \exp \quad E/ \ RT) \tag{6 - 2}$$

式中 τ_0 为一常数，ΔE 表示运动活化能，T 为绝对温度。这一关系指出，对数松弛时间 $\ln \tau$ 同温度的倒数成正比，因此温度的升高可使松弛时间迅速减小。实验证明，聚合物侧基的运动、主链上的局部运动以及黏流运动过程一般符合 Eyring 关系；而聚合的链段运动过程的描述

用从自由体积的概念出发建立起来的 WLF 方程将更合适，对此以后再做介绍。

6.1.2　聚合物的力学状态

高分子的不同的运动机制在宏观上表现为不同的力学状态。由于高分子运动依赖于时间，所以在我们日常的时间标尺下那些松弛时间过长的运动行为不能表现出来。因此在一定的时间标尺下材料的力学状态是确定的。高分子的运动又依赖于温度，升高温度可使松弛时间缩短，因此可使在较低温度下体现不出来的运动行为在较高的温度下得以实现，宏观上表现为材料的力学状态发生转变。

对于典型的非晶线型聚合物试样，在一定的时间内对其施加一恒定的外力，它的形状将发生变化。逐渐升高温度重复上述实验，观察形变随温度的变化，可得到如图 6 - 2 所示的曲线，称之为温度形变曲线或热机械曲线。在较低的温度范围内，材料的变形性很小，表现出较高的模量，把这种力学状态称为玻璃态。进一步升高温度，变形性明显增加，材料的力学状态发生转变，并在随后的一段温度区间内达到相对稳定的形变。此时材料变得柔软而富有弹性，在外力作用下可发生较大的形变，外力除去后形变又容易回复。这种力学状态称为高弹态。再进一步升高温度，材料的变形性又再次增大，最后完全转变成黏性的流体——黏流态。可见非晶态聚合物材料因温度的不同而具有不同的力学行为，随温度的增加依次出现玻璃态、高弹态、黏流态等三种力学状态。相应的出现两次转变。把玻璃态与高弹态之间的转变称为玻璃化转变，对应的转变温度称为玻璃化转变温度或简称为玻璃化温度，以 T_g 表示；把高弹态到黏流态的转变称为流动转变，对应的温度称为流动温度或黏流温度，以 T_f 表示。

在玻璃态下，由于温度较低，分子的运动能量有限。这时由众多个主链化学键的内旋转的协同作用造成的链段运动处于被冻结的状态，只能发生诸如键长、键角、侧基、小链节等较小的运动单元的运动。换句话说，链段等较大的运动单元此时其运动松弛时间远超出了实验测试的时间范围，观察不到这种运动所表现出来的力学性质。因此，聚合物材料的玻璃态受力后只发生很小的形变，表现出来的力学性质同小分子玻璃相似。粗略地说，形变的大小正比于外力的大小。由于松弛时间短，所以外力除去后形变几乎能立刻回复。玻璃态的这种力学性质称为普弹性或胡克弹性。

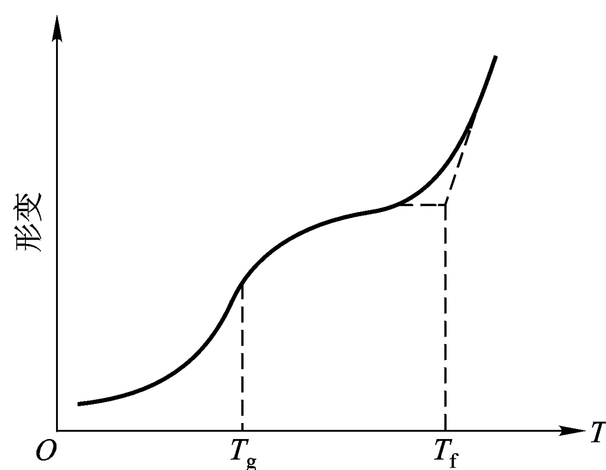


图 6 - 2　无定形聚合物的形变 - 温度曲线示意图

温度升高到使分子热运动能量足以克服分子内旋转位垒时，链段运动被激发。分子可以通过构象转变实现一部分链段相对于另一部分链段的运动。或者说，随着温度的升高链段运动的松弛时间逐渐减小，当它减小到可与实验观察时间相比较时，便可观察到同链段运动相关联的宏观力学性质。这时材料由玻璃态转变为高弹态。在高弹态下，外力的作用可引起高分子链构象的变化，链段之间可以有类似于液体的相对位移。但热运动的能量还不足以激发整个分子链的运动，从整链来看，它又有固体的特点。高弹态下聚合物链段和整链这两种不同尺寸的运动单元处于两种不同的状态，前者已被激活而后者尚未被激活，材料表现为液体和固体的双重特性。在较小的外力作用下可使聚合物通过链段运动而

产生较大的形变，而解除外力后又能通过链段运动使之回复到原来的状态。这种力学性质称为高弹性或橡胶弹性。

当温度升高到 T_f 以上时，整个分子链运动的松弛时间缩短到与实验观测时间同一数量级。此时，实验上不但可觉察到链段的运动，还能觉察到整个分子的运动。在外力作用下，分子链彼此之间相互滑移，产生黏性流动。这时只有链段运动产生的高弹形变是可以回复的，而整链运动——流动同低分子液体的流动相似，是不可逆形变，外力除去后，形变不再回复。

聚合物所表现的力学状态及其转变，除了同温度有关外，还同聚合物本身的性质有关。图 6 - 3 所示为几种不同类型聚合物的形变 - 温度曲线。对于线型无定形聚合物，分子量的增加主要导致整链运动的松弛时间增长，表现为高弹态区域变宽和流动温度增高。反之，分子量的降低则导致高弹态区域温度范围变窄，当分子量降低到某一临界值时，其大小同链段运动单元的大小相当，链段运动即是整链运动，$T_g = T_f$，高弹态区域温度范围为零，材料由玻璃态直接转变为黏流态。

交联高分子相当于分子量无限大的情况。适度交联的高分子因为交联点的作用限制了网链间的相对运动，但是链段运动尚可以发生，因此只出现高弹态而不出现黏流态。随着交联程度的增加，网链分子量减小，材料的形变能力随之下降。当交联度增加到足够高，以至于交联点间链长低于链段运动单元的大小时，材料的变形性极小，已不能出现高弹态。热固性树脂固化成型后

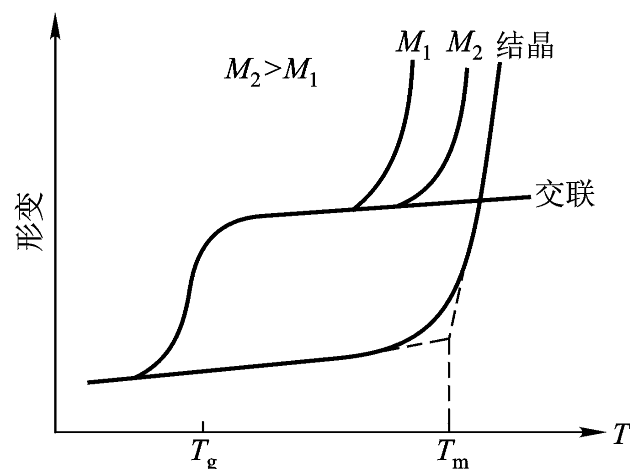


图 6 - 3　各类聚合物的热形变曲线特征

在结晶聚合物中通常含有非晶部分，非晶部分的运动要受到结晶的影响。聚合物结晶部分的含量不同，对非晶部分的影响也不同。在结晶度较低的聚合物中，微晶体的作用与交联点的作用类似，温度的升高可激发非晶部分的链段运动，出现明显的玻璃化转变现象，非晶部分由玻璃态变为高弹态，试样变为柔软的皮革状，具有较大的变形性。随着结晶度的增加，非晶部分所占的比例越来越小，使得非晶部分处于高弹态时材料的变形性下降。结晶度大于某一临界值

时材料的变形性很小，宏观上将难以观察到非晶部分的玻璃化转变，因此在熔点前材料的温度 - 形变曲线不出现明显的转折。结晶聚合物的熔点 T_m 和它的流动温度 T_f 之间没有必然联系。结晶熔融后是否出现黏流态同聚合物的分子量有关。如果分子量不太高，非晶态下聚合物的流动温度 T_f 小于结晶的熔点 T_m，则结晶熔融后试样为黏流态。如果分子量足够大，非晶聚合物的流动温度 T_f 将高于结晶的熔点。这种情况下温度升高到 T_m 之后，结晶熔融，但热运动能量仍不能克服分子链之间的物理缠结等作用，不能发生分子整链运动，材料呈高弹态。进一步升高温度到 T_f 以上，才会出现黏流态。T_f 高于 T_m 的材料对成型加工不利。从方便加工的角度出发，在满足材料机械性能的前提下，通常使结晶性聚合物的分子量适当降低一些，使其 T_f 低于 T_m 为宜。

高分子的转变与松弛过程的宏观表现是多方面的，除了材料的变形性之外，还可从试样的体积、模量、应力、动态力学损耗、介电损耗和热力学函数等许多性质随温度或时间

变化行为中得到反映。

第二节　玻璃态与晶态的分子运动

非晶聚合物处于玻璃态时，高分子的整链运动和链段运动都处于冻结状态，只能激发那些运动活化能较低的运动模式，发生小尺寸的运动单元的运动。对于结晶性聚合物，整个分子链的运动要受到结晶的限制，结晶度达到一定程度后，只靠非晶部分的链段运动不足以产生较大的形变。因此处于玻璃态和晶态的聚合物材料一般都比较坚硬，变形性较小。

材料在宏观上的小形变特征使得温度 - 形变曲线变化不明显。这时，精细地测量聚合物的比容或膨胀系数随温度的变化曲线，仍可发现在 T_g 之前存在与小尺寸运动模式相对应的较小的转折或波动。同时，运动过程中要克服摩擦阻力做功，存在能量损耗与吸收等行为，从试样的动态力学性质和介电性质等方面可敏锐地观察到各种模式运动的能耗。聚合物的小尺寸运动单元的运动方式是多种多样的，运动所需活化能也各不相同，对应于不同的松弛时间。随着温度的升高，这些小尺寸运动相继被激发。在动态力学谱和介电谱上，各种小尺寸运动表现为各个内耗峰。

通常把高分子的玻璃化转变和结晶熔融转变称为主转变，而低于主转变温度以下的其他松弛统称为次级松弛。为了方便起见，把非晶聚合物包括主转变在内的多个内耗峰按温度由高到低的顺序依次用 α，β，γ，δ…字母标记。α 松弛对应于玻璃化转变，其分子运动机理是链段的微布朗运动。β 以下的次级松弛则只考虑松弛峰的温度次序，同分子运动机理没有直接关系。同一符号标记的次级松弛对于不同的聚合物可能对应完全不相同的分子运动机理。

对于非晶聚合物，其次级松弛的分子运动机理主要有：

侧基的旋转与构象转变　已证明主链旁侧的甲基、苯基和酯基等基团可发生内旋转，造成聚合物的次级松弛。例如对聚甲基丙烯酸甲酯进行动态力学分析，发现在 1 Hz 的测试频率下在 114 ℃出现主转变。此外，还可观测出在 10 ℃附近的酯基的转动 β松弛)　　　　　α - 甲基的转动 γ松弛)

基内部分子运动有关的损耗峰，在 1Hz 左右的频率下该损耗峰的位置约为− 80 ℃。因为分子运动具有时间依赖性，提高测试频率

短时间标尺)

频率下测试聚甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸环己酯的动态力学谱，其相应的 β松弛温度分别提高到 70 ℃和− 40 ℃左右。图 6 - 4 所示，为一组甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸环己酯共聚物的内耗 - 温度曲线，可发现内耗峰强度随相应基团含量的增加而增加。因为环己基的体积较大，同甲基比有更大的空间位阻，它的旋转运动需要更高的能量或更高的温度。这里环己酯基的松弛峰温度较甲酯

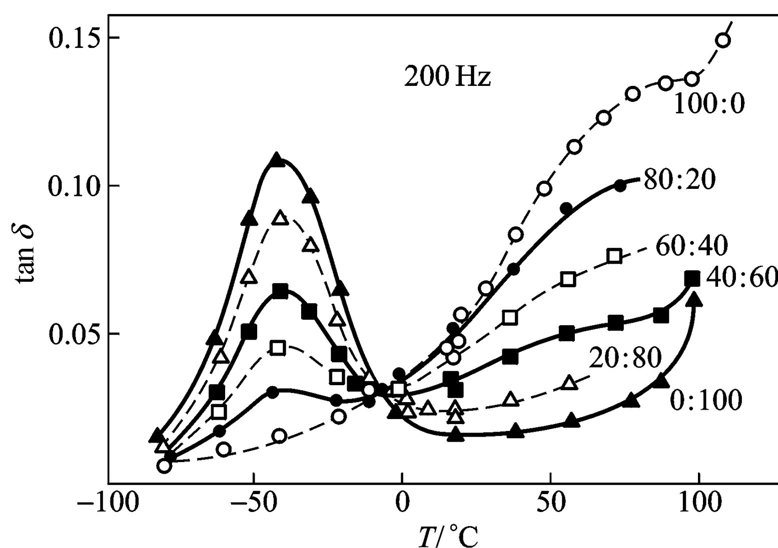


图 6 - 4　甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸环己酯共聚物的 tan δ和温度的关系

(图中数字是前者与后者的质量比)

低，说明它不是环己酯的旋转运动。研究表明环己基松弛过程的活化能约为4.8 kJ/ mol，同许多小分子环己烷衍生物的两种椅式构象转变的活化能相当，因此认为它是环己基的椅式 - 椅式转变模式的松弛行为

主链杂原子基团的运动　例如聚对苯二酸乙二酯在 200 K 附近出现的 β 松弛是由于主链的—CO—O—基团的运动，聚酰胺在 230 K 附近因酰氨基—CO—NH—的运动导致 β 松弛，聚碳酸酯在 170 K 的 β 松弛起因于碳酸酯基—O—CO—O—的运动。如果聚合物中引入能同上述基团产生相互作用的小分子或取代基，相应的松弛峰强度或位置有可能发生变化。

局部松弛模式　是指聚合物主链的较短链段在其平衡位置附近进行的小范围运动，可以是主链化学键的伸展、键角的变化、绕主链进行的化学键的扭曲等运动以及它们的协同作用。由于不同的振动方式的力常数各不相同，加上聚合物主链内部自由度数目很大，所以这种骨架局部振动模式包含的频率和振幅范围往往很宽。如图 6 - 6 所示，聚氯乙烯的介电损耗 ε″在 T_g 以下出现覆盖频率很宽的损耗峰，这一 β 松弛归因于局部松弛模式。

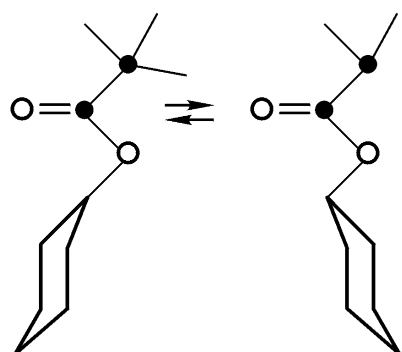


图 6 - 5　丙烯酸环己酯聚合物的椅式 - 椅式转变

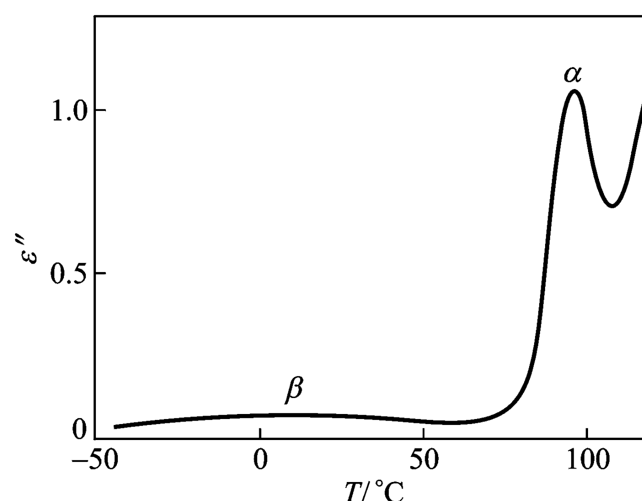


图 6 - 6　聚氯乙烯的 β 松弛

曲轴运动　指聚合物主链多个相连的亚甲基—CH_2—处于如图 6 - 7 所示的排列状态时所发生的内旋转运动。其特点是两端的两个单键在同一条直线上，位于它们中间的 4 至 6 个亚甲基能够以这一直线为轴转动而不扰动链上的其他原子。在聚乙烯和许多脂肪族聚酰胺的次级松弛中，在 −120 ℃附近可看到一个内耗峰，通常认为是由曲轴运动模式引起的。由于这种运动的运动单元很小，活化能较低，因而常出现在较低温度。图 6 - 8 是聚酰胺 n 的曲轴运动 γ 松弛)　　　　n 的关系，峰强度随 n 的减少而降低，到聚酰胺 3 时，主链上只含有三个相连的亚甲基，不能发生曲轴运动，γ 松弛消失。有的工作指出，带有不太大的侧基甲基)

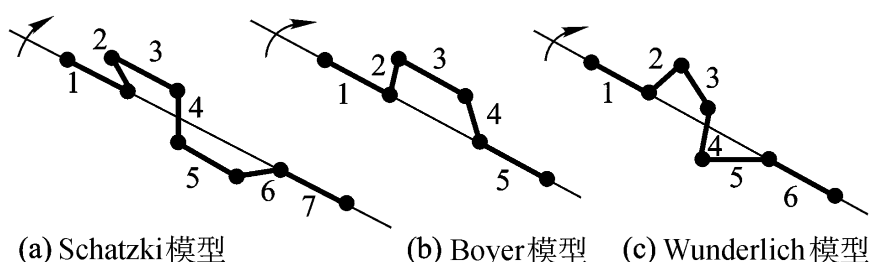


图 6 - 7　曲轴运动模型

结晶态在 T_m 以下处于稳定状态。一般来说，晶态的分子运动是原子在其平衡位置附近的普弹性振动。但是由于高分子链结构的特殊性，它们形成的结晶的完善程度比小分子晶体要差得多。结晶聚合物中不但含有晶区和非晶区两个部分，而且两相之间缺乏明显的分界，晶面的规整程度很差，在晶区内部也较易形成缺陷。晶态聚合物的非晶区可产生一般非晶的分子运动，这种运动还可能受到晶区的影响。同时，晶区本身也有着多种多样的分子运动，由此引起新的次级松弛。

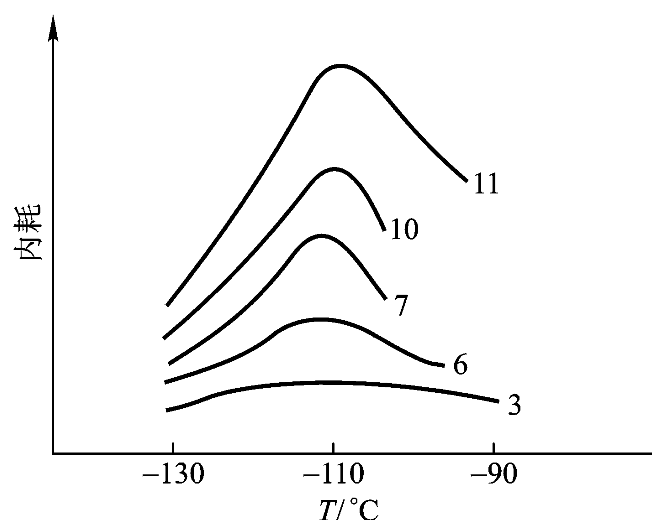
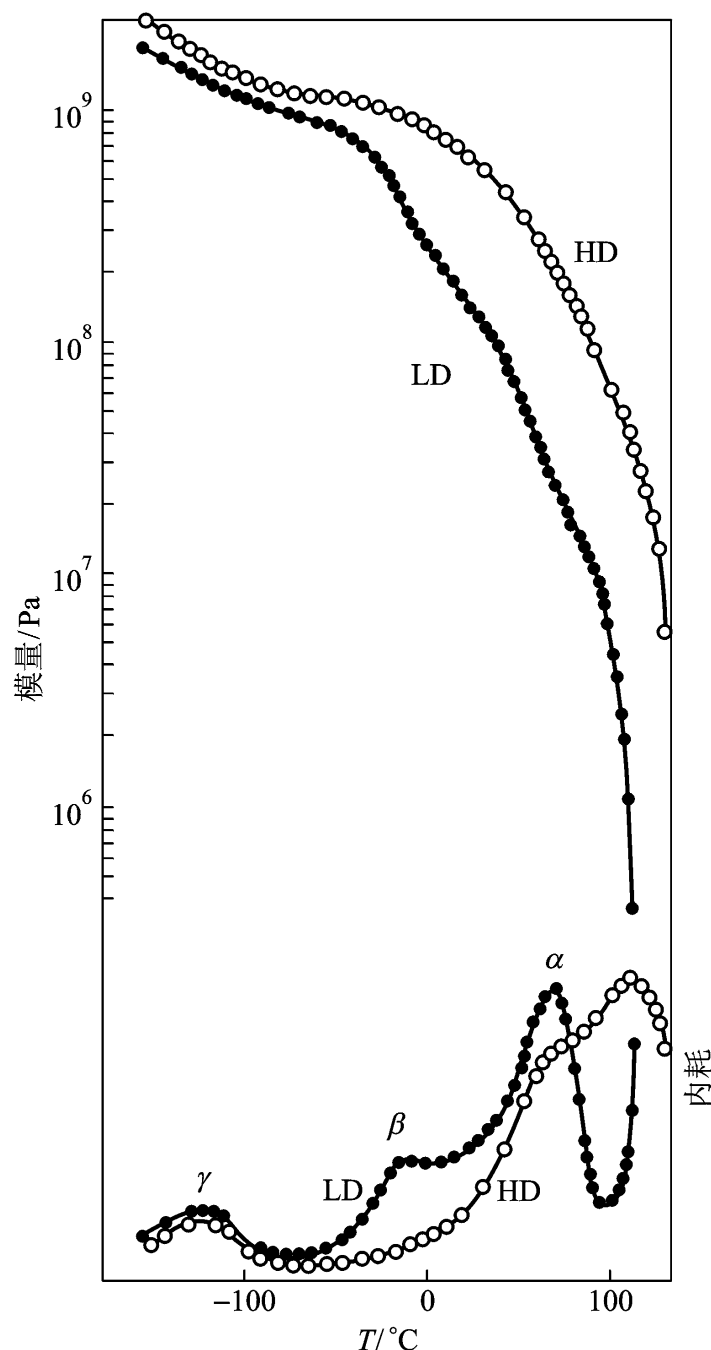


图 6-8　聚酰胺 n 的 γ 内耗峰
(图上所标为 n 值)

晶区的分子运动除了分子整链运动造成熔融主转变外，至少还可能有：
如聚四氟乙烯在 19～30 ℃范围内发生从三斜晶系向六方晶系的转变；
弛模式，如结晶中沿分子链轴向的位移与扭曲运动；
的局部运动以及链折叠部分的折叠运动。此外，界面与晶粒之间在外力作用下还可能有滑移运动。

结晶聚合物的次级松弛包括有晶区和非晶区两种形态的分子运动，其内耗峰可以是晶区或非晶区的某种运动模式单独贡献的，也可能是几种不同的模式各自的贡献的叠加造成的。通常把结晶聚合物熔点以下的各级松弛依次用 α，β，γ，δ…符号标记。有时为了表明某松弛是由晶区还是非晶区引起的，给标记符号加上下标“c”和“a”，分别表示晶区和非区晶。

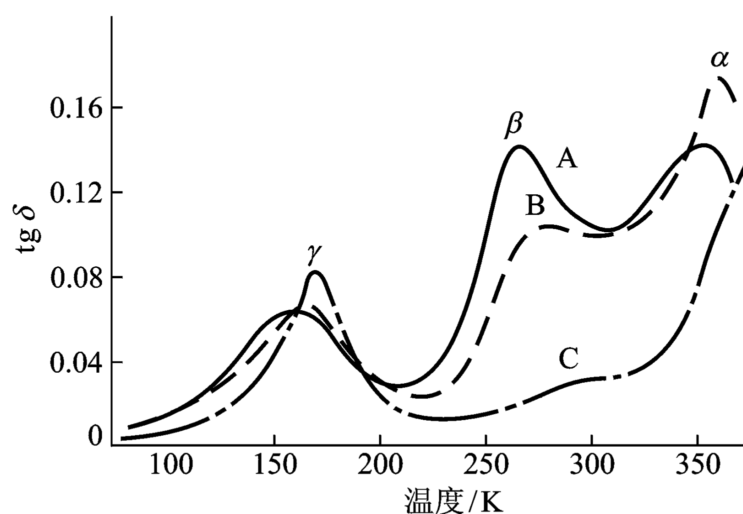


HD：高密度聚乙烯；LD：低密度聚乙烯
图 6-9　聚乙烯的模量、内耗和温度的关系

图 6-9 为高密度聚乙烯和低密度聚乙烯的动态力学谱。在 T_m 以下存在 α，β，γ 三个松弛峰。仔细研究高密度聚乙烯的 α 松弛，表明它是活化能各不相同的三种松弛过程的叠加。分子运动机理分别为：结晶区分子链的扭转和平移，这一机理也在其他结晶聚合物中观察到，有人称之为预熔过程；结晶片层间的滑移；片晶表面折叠区的分子链运动。上述运动机理都直接或间接地同结晶有关。氯化聚乙烯因氯原子的引入破坏了分子链的规整性，使结晶度下降。发现其 α 内耗峰强度也随之下降，峰值温度向低移动。随氯化程度的增高，α峰逐渐减小，至 X 射线衍射法检测不

到试样中有结晶存在时，α峰消失。这一结果有力地支持了α松弛是同晶区有关的分子运动的结论。对于低密度聚乙烯，一般认为其α松弛机理同高密度聚乙烯相似，但因其含有较多的乙基、丁基等短支链，影响到试样的结晶形态，使得α松弛的峰值温度有所降低。

聚乙烯的β松弛对应的内耗峰强度同试样的支化程度有关。高密度聚乙烯基本上是线型分子，难以观察到β松弛。聚乙烯的支化程度可用分子链上含甲基的个数表征。图6-10所示为单位链段上含甲基数不同的三种聚乙烯的力学损耗与温度的关系，可见支化度



A: 32 个 CH_3/ 1 000C;

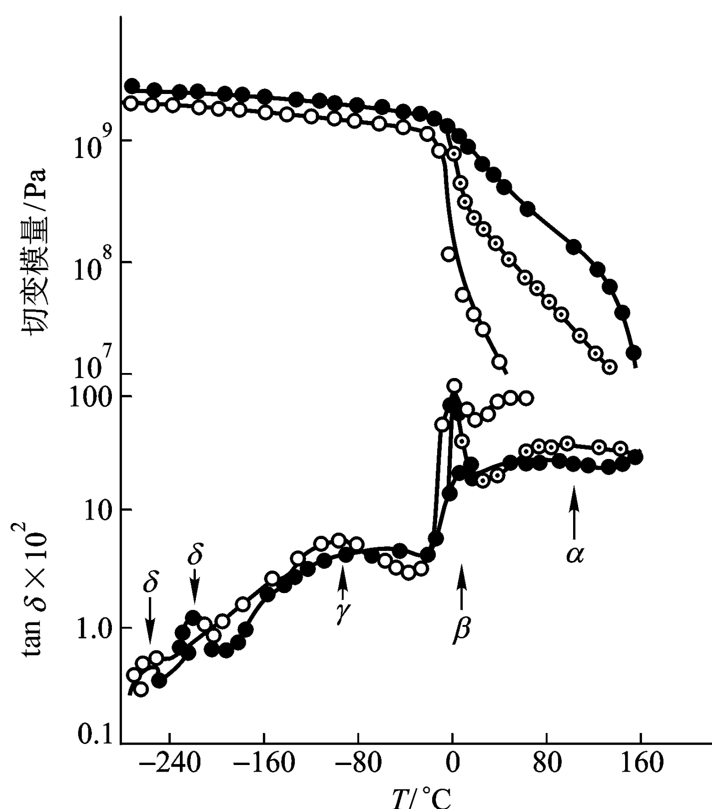
B: 16 个 CH_3/ 1 000C; C: 1 个 CH_3/ 1 000C

图 6-10　不同支化度聚乙烯的内耗

β峰越大。将聚乙烯辐射交联使其不能发生结晶时，发现其α峰消失，而β峰大幅度增加。由此推测β松弛同非晶区有关，是支化点的运动引起的。

在高密度和低密度聚乙烯中都出现γ松弛。其强度和位置随结晶度的不同发生细微的变化，随结晶度升高而下降，但即使对于结晶比较充分的溶液结晶的线性聚乙烯试样仍发现有γ松弛存在。一般认为γ松弛是非晶区的聚乙烯分子链的曲轴运动和晶区缺陷处分子链的扭曲运动的结果。

聚丙烯的力学松弛谱如图6-11所示。随结晶度的不同，其松弛峰强度发生变化。分子机理为：α松弛为晶区分子链的局部运动模式，受结晶形态的影响很大。β松弛对应于非晶区链段的微布朗运动，即玻璃化转变。在有的文献中根据其分子运动机理把α松弛和β松弛分别表示为α_c和α_a。γ松弛同聚乙烯的γ松弛机理相似，被认为是非晶部分和结晶缺陷区的小链段的运动所致。在-230 ℃和-260 ℃标记为δ的两个内耗峰分别对应于结晶和非晶相的侧甲基的旋转。



●：高结晶度；⊙：中结晶度；○：低结晶度

图 6-11　具有不同结晶度的三个聚丙烯试样切变模量和内耗随温度的变化

聚合物的结构和分子运动模式的复杂性给次级松弛的分子运动机理的归属带来了很多困难。链结构的细微变化、少量杂质的存在、密度、支化度、结晶与取向，以及热历史等诸多因素都可能对松弛过程产生影响。在聚合物的次级松弛机理的研究中常采用对比的方法，通过不同结构因素对内耗峰强度和位置的影响、松弛过程对不同测试方法的敏感程度，以及松弛温度对测试频率

运动本质做出推断。一般来说，结晶区分子链段的局部松弛模式同结晶的片层厚度有关，随厚度的增加运动单元的尺寸增加，活化能增高。同结晶相有关的松弛随结晶度的增加其强度增

加，同非晶部分有关的松弛则因此而削弱。若将结晶性聚合物用小分子稀释剂溶胀，则溶胀样品的结晶部分的次级松弛通常不受影响，而非晶部分的松弛温度往往发生改变；如果某一松弛对应的内耗峰起因于结晶和非晶的某种运动的独自贡献的叠加，则在溶胀样品中有可能分裂成两个内耗峰分别与结晶和非晶部分的运动相对应。次级松弛时间与温度通常符合 Eyring 方程，频率的对数与温度的倒数之间具有线性关系。由于活化能不同，不同的运动模式所对应的直线斜率也各不相同。因此通过改变频率的方法研究松弛过程，可推断内耗峰是单一模式的行为还是多种运动模式的综合行为。

关于次级松弛机理的研究虽然已提出了多种方法，但对许多聚合物的松弛过程的解释仍然不是十分清楚的，不同的作者有时会提出不同的机理。例如无规聚苯乙烯的松弛

尽管它不涉及结晶问题，但它的分子运动机理至今尚未有统一的认识。有人认为 β 松弛为苯基的转动，但也有人认为它是主链的扭转，属于局部松弛模式。δ 松弛则认为是苯基的摆动或主链的摇摆。对于 γ 松弛的争议最大，有三种意见：一种认为是重复单元头一头连接造成的—CH_2CH_2—单元的运动；另一种意见认为它是链尾端 3～7 个链节的运动的结果；还有一种意见认为它起因于苯基的受阻旋转。

研究表明，聚合物主链的次级松弛同材料的韧性有一定联系。当温度低于 T_g 时，材料呈玻璃态。在冲击作用下，虽然链段不能运动，但小尺寸的运动单元的运动仍可发生。如果聚合物主链的次级松弛时间低于外力作用时间或与之相当，则主链可产生某种形变，同时有一定的能量吸收，从而缓冲了外力的作用，赋予材料以韧性。例如聚氯乙烯和聚碳酸酯，在室温下均呈玻璃态，由于它们在低温时存在有主链的局部松弛模式，所以有较好的抗冲击性能。聚甲基丙烯酸甲酯的次级松弛主要起因于侧基的运动，因此在玻璃态呈脆性。又如聚乙烯和聚

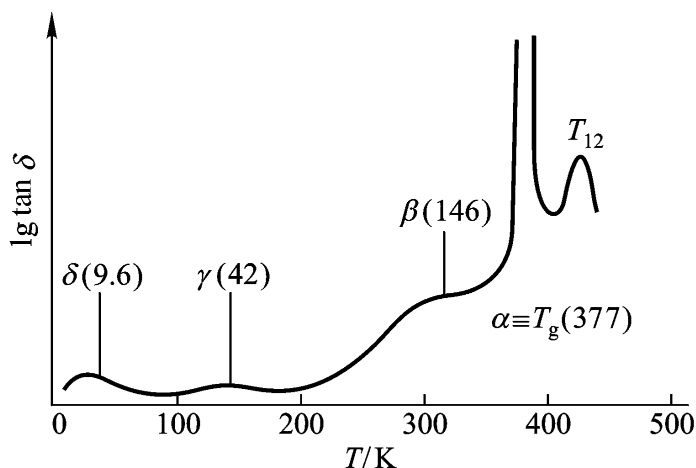


图 6 - 12　聚苯乙烯的力学内耗曲线示意图

[括号内为活化焓

丙烯的 γ 松弛均属主链链段的局部松弛模式，但由于聚丙烯分子链上带有甲基侧基，其运动不如聚乙烯链来得容易，不但松弛温度较高，而且内耗峰强度也没有聚乙烯大，从而造成聚乙烯与聚丙烯的低温韧性差别很大。线性聚乙烯在－100 ℃以下仍具韧性，具有优良的抗冲击性能，而聚丙烯的抗冲强度在室温时已不是很好，在 15 ℃以下则呈脆性。

第三节　玻璃化转变

6.3.1　玻璃化转变现象

玻璃化转变是聚合物的玻璃态与高弹态之间的转变，对应于含 20～50 个链节的链段的微布朗运动的“冻结”与“解冻”的临界状态。由于非晶态结构在聚合物中是普遍存在的，因此玻璃化转变是聚合物的一种普遍现象。在玻璃化转变前后，聚合物的体积性质、热力学性质、力学性质、电学性质等都将发生明显变化。跟踪这些性质随温度的变化，可确定玻璃化转变

温度。

图 6 - 13　　　　　　　　　　V (或比容)
积 - 温度曲线出现转折，在玻璃态的体积膨胀率不如高弹态大。通常把两端直线部分外推确定的交点温度作为玻璃化温度 T_g。体积膨胀系数 α 为体积对温度的导数与体积的比值。以膨胀系数对温度作图，在玻璃化转变处出现突变

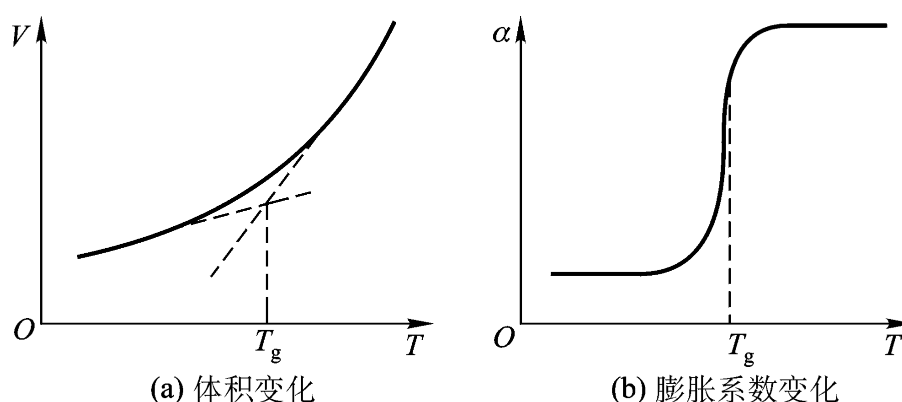


图 6 - 13　玻璃化转变时体积和膨胀系数的变化

由于比容 - 温度曲线在 T_g 处发生转折，其他同密度有关的性质诸如折光指数、扩散系数、导热系数和电离辐射透射率等也发生相应的变化。图 6 - 14 和图 6 - 15 分别给出了聚甲基丙烯酸丙酯的折光率和正戊烷在聚苯乙烯中的扩散系数同温度的关系，在 T_g 处均发生转折。

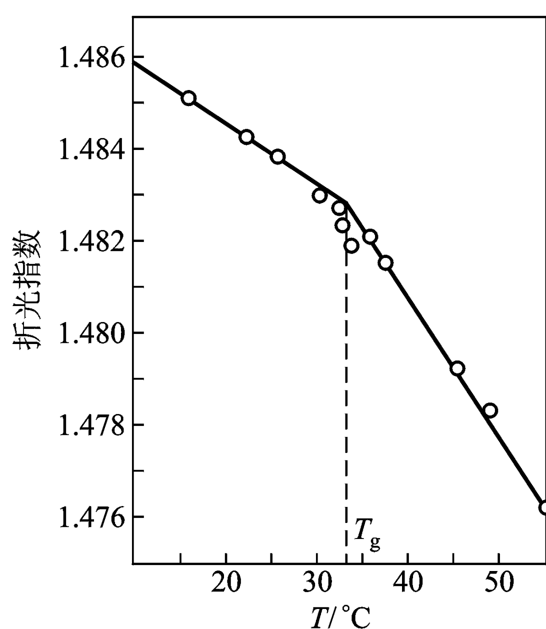


图 6 - 14　聚甲基丙烯酸丙酯的折光率 - 温度曲线

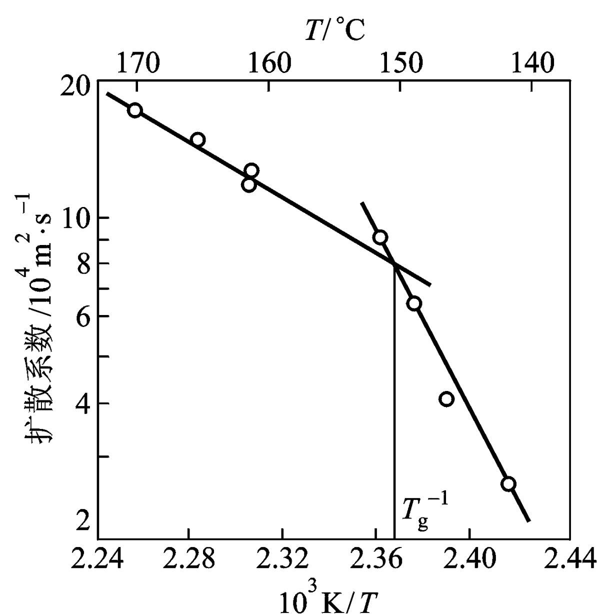


图 6 - 15　正戊烷在聚苯乙烯中的扩散系数对温度倒数作图

聚合物的焓随温度的变化同体积的变化类似，在玻璃化温度处出现转折，玻璃态的焓变 - 温度曲线斜率比高弹态的斜率来得小
化与膨胀系数的变化类似，在 T_g 处发生突变

利用差示扫描量热计
程中，被测聚合物试样与热惰性参比物质之间将产生温度差。DSC 分析的基本原理是以补偿加热器为试样或参比物质补充热量，测量保持两者温度相等的前提下所补充的热量之差随温度的变化。由于玻璃态和高弹态的热容不同，如果在升温过程中使试样与参比物质处于同样的升温

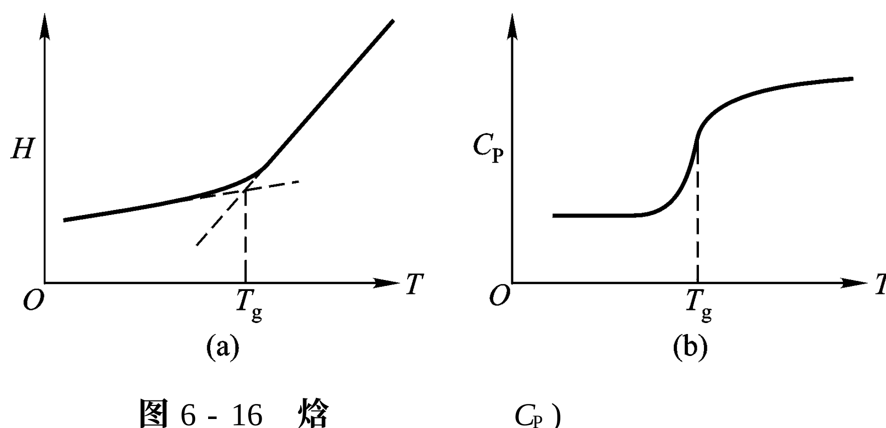


图 6 - 16　焓　　　　　　C_P)

条件，那么两者之间的温度差在玻璃化转变前后是不一样的，因此也可直接测定温差的变化来确定玻璃化温度。这种测试方法称为差热分析
现自动操作，具有方便、快速的特点，在玻璃化温度测定中有着广泛应用。

在玻璃化转变时，聚合物材料的力学性质的变化相当显著。在只有几度的转变温度区前后，材料的模量可改变三到四个数量级。在玻璃态，材料是坚硬的固体，而在橡胶态，材料为具有较大变形性的柔软的弹性体。作为塑料使用的无定形聚合物，当温度升高到发生玻璃化转变时，便失去了塑料的性能，变成了橡胶；反之，橡胶材料在温度降低到 T_g 以下时，便失去了橡胶弹性，变成了坚硬的塑料。因此，玻璃化温度是非晶态热塑性塑料使用温度的上限，是橡胶使用温度的下限。除了在玻璃化转变时模量和变形性的变化外，因为链段运动被激发，引起很大的能量消耗，从而使力学损耗出现极大值。材料的玻璃化温度可根据力学性质的变化来确定。前面已介绍了温度 - 形变曲线法，此外还常用动态力学方法，将在第八章结合黏弹性研究予以介绍。图 6 - 17 所示为玻璃化转变前后动态储能模量 G'和耗能模量 G''的变化。

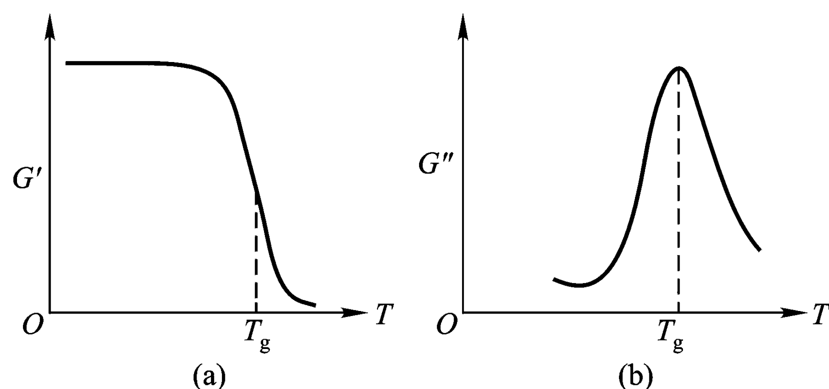


图 6 - 17　T_g 附近贮能模量 G'和耗能模量 G''的变化示意图

分子运动情况的变化还将引起聚合物电磁性质的变化。聚合物的介电系数与介电损耗同温度的关系与动态力学性质的变化类似，称为介电松弛谱，将在第十章讨论。另外一种研究聚合物分子运动的方法是核磁共振法。测试的依据是核磁共振松弛时间和谱线宽度 δH 或二次矩 ΔH_2^2随温度的变化。质子所处的状态不同，其运动情况也不同，松弛时间和谱线宽度将发生变化。图 6 - 18 所示为自旋 - 自旋松弛时间 T_2 和谱线宽度 δH 或ΔH_2^2的温度依赖性。当分子运动受阻时，各种质子所处的环境差别很大，处于多种状态，NMR 谱线很宽；当运动加快时，起到了对质子环境平均化的作用，使谱线变窄。因此在玻璃化转变处谱线宽度有很大变化。T_2 与质子运动速度相对应，随运动速度的增快而升高，在 T_g 时有明显上升。

聚合物的玻璃化转变是链段运动随温度的升高被激发或随温度的降低被冻结造成的现象。

也可从另一个角度来理解玻璃化转变行为，分子运动具有时间依赖性，在较低温度下，链段的运动速度十分缓慢，在实验限定的观察时间尺度下觉察不到它的运动现象，随温度的升高，运动速度加快，当链段的运动速度同检测时间标尺相匹配时，玻璃化转变行为就表现出来了。按照这一思路，提高升降温速度或提高动态实验频率相当于缩短检测时间，欲使分子运动跟得上时间标尺就需要较高的温度。换句话说，在较高的变温速度或频率下测得的 T_g 值要比在较低的变温速度或频率下的结果来得高。事实确实如此。图 6 - 19 和图 6 - 20 分别给出了在不同降温速度下聚醋酸乙烯酯的比容 - 温度曲线和不同频率下聚氯乙烯的动态力学谱，表明玻璃化转变依赖于速度，是一个松弛过程。实验上很难直接观察链段运动，而总是间接地以某种相关性质的变化作为玻璃化转变的依据。不同性质的响应时间并不完全相同，一般来说力学响应稍滞后于体积和热力学响应，因而所测得的 T_g 偏高。为了便于对 T_g 值进行比较，应当同时指明测试速度和测试方法。

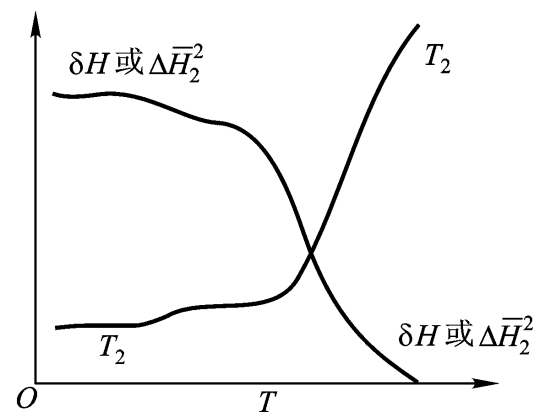
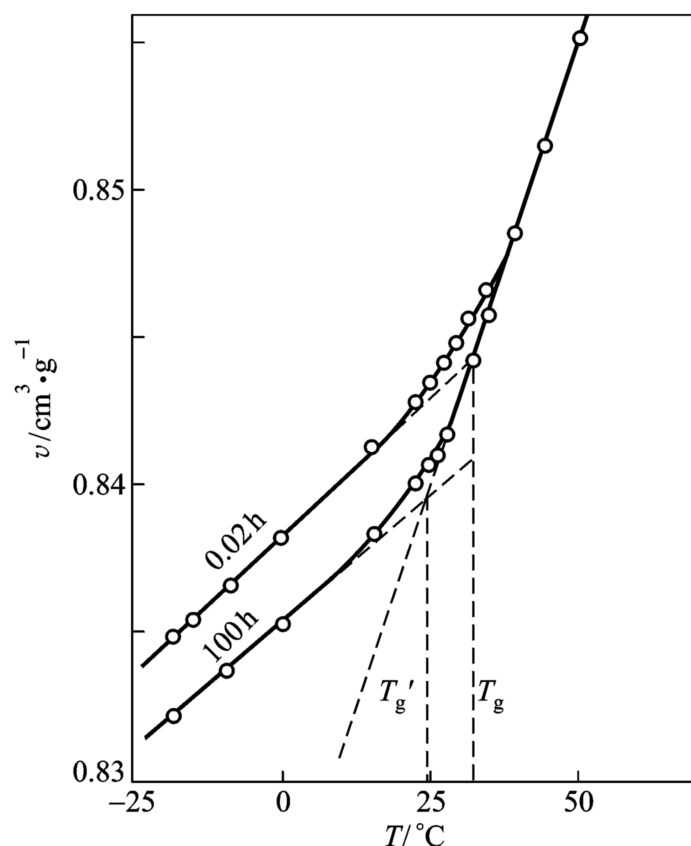


图 6 - 18　松弛时间 T_2 和共振谱线宽度的温度依赖性示意图



○：上为 0.02 h 后测，下为 100 h 后测

图 6 - 19　聚醋酸乙烯酯的比容 - 温度图

（从 T_m T_g 急冷至图上温度恒温后测量）

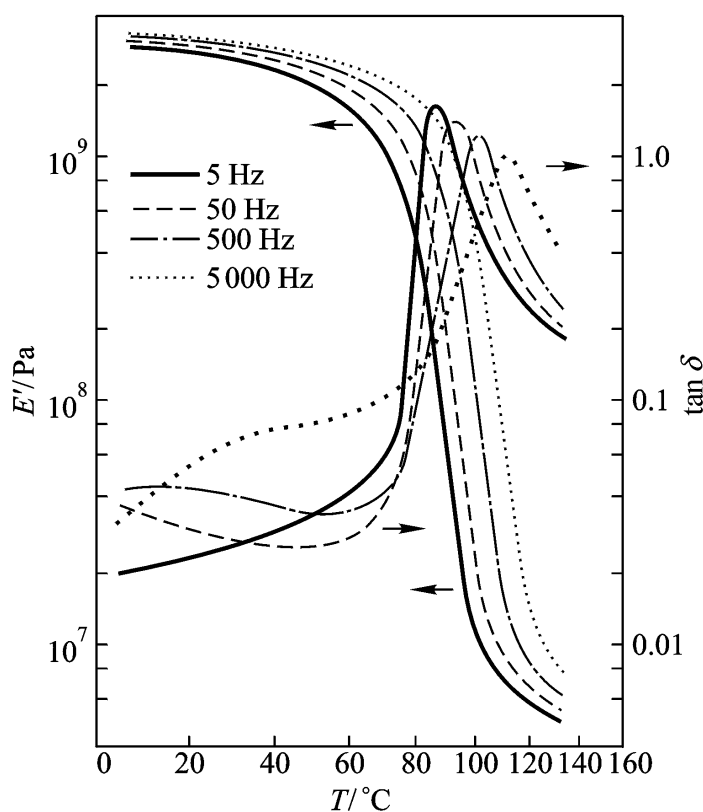


图 6 - 20　聚氯乙烯在各种频率下的 E'和 tan δ的温度依赖性

玻璃化转变本质上讲是分子运动方式的改变。通过改变温度可以改变分子的运动方式，对应的温度为 T_g。在温度恒定的前提下，也可改变其他因素以实现分子运动方式的变化，使材料处于不同的力学状态。这种可通过多种因素导致玻璃化转变的现象称为玻璃化转变的多维性。

聚合物的比容随压力的变化如图 6 - 21 所示，在某一压力下链段运动冻结，比容压力关系

出现转折。这一压力称为玻璃化转变压力，以 P_g 表示。

在动态力学实验或介电松弛实验中，恒定温度下通过实验频率的变化，也能观察到玻璃化转变现象。该频率称为玻璃化转变频率 ω_g。如图 6 - 22 所示，在 ω_g 处力学损耗或介电损耗出现极大值。在低频材料表现出高弹态的性质，在高频区表现出玻璃态的性质。

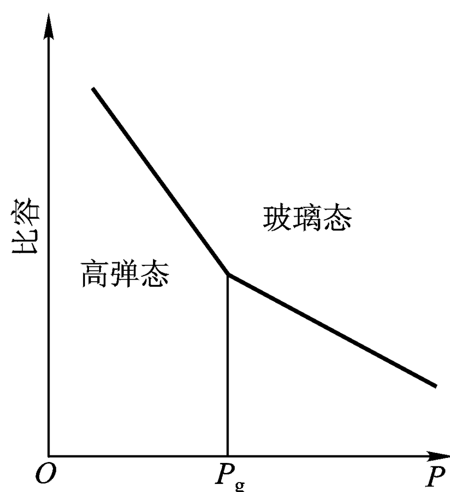


图 6 - 21　聚合物的比容 - 压力关系图

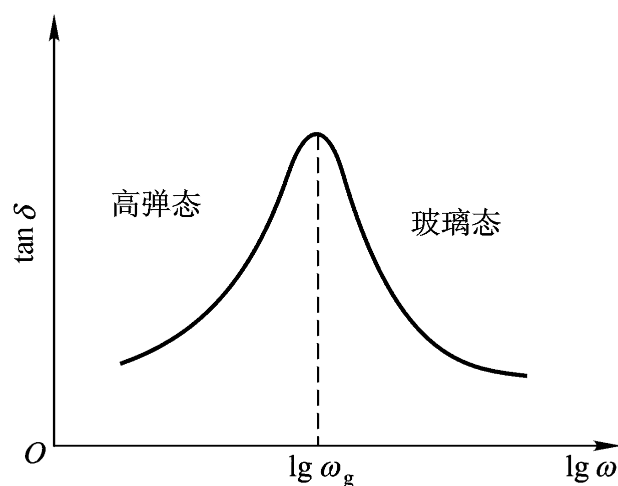


图 6 - 22　聚合物的 tan δ 对 lg ω 作图

材料的性质同溶剂或增塑剂的含量有关，在聚合物浓度较高时呈玻璃态，而在浓度较低时则呈橡胶态或流动态。临界浓度称为玻璃化转变浓度。类似地，随分子量的增加，聚合物可由液体向玻璃体的转变，相应的分子量称为玻璃化转变分子量。此外还可定义玻璃化转变共聚物组成等转变参量。但是，关于玻璃化转变现象研究较多、实际意义较大的当属玻璃化转变温度 T_g。

6.3.2　玻璃化转变理论

根据实验观察到的玻璃化转变现象，人们提出了相应的理论解释。较有影响的有自由体积理论、热力学理论和动力学理论。

1. 自由体积理论

自由体积理论最初由 Fox 和 Flory 提出。认为液体乃至固体的宏观体积可分成两个部分：其主要部分是分子的占有体积；另一部分是分子堆砌形成的空隙，称为自由体积，它以“空穴”的形式分散在物质中。自由体积的存在提供了分子活动的余地，使分子能够进行构象重排和移动。在玻璃态，链段的运动被冻结，自由体积也处于冻结状态，自由体积的“空穴”尺寸和分布基本上保持固定。聚合物的玻璃化温度为自由体积降至最低值的临界温度，在此温度以下，自由体积提供的空间已不足够允许聚合物分子链发生构象调整。在玻璃态时聚合物的宏观体积随温度的升高发生的膨胀来源于分子占有体积的膨胀，包括分子振动幅度的增加和键长的变化等。当温度升高到玻璃化转变点以后，自由体积开始膨胀，为链段运动提供了空间保证，分子热运动能量已足够高，链段由冻结状态进入运动状态，聚合物进入高弹态。在高弹态，聚合物试样的体积膨胀是由分子占有体积和自由体积的膨胀共同贡献的，所以体积随温度的变化率比玻璃态来得大，从而导致比容 - 温度关系在 T_g 处发生转折，热膨胀系数则发生突变。

非晶聚合物的体积膨胀情况可用图 6 - 23 来描述。如果聚合物在绝对零度的分子实占体积为 V_0，在玻璃态，自由体积为 V_f^g，聚合物的膨胀率即分子实占体积的膨胀率为 $V\ \mathrm{d}T)_g$，则

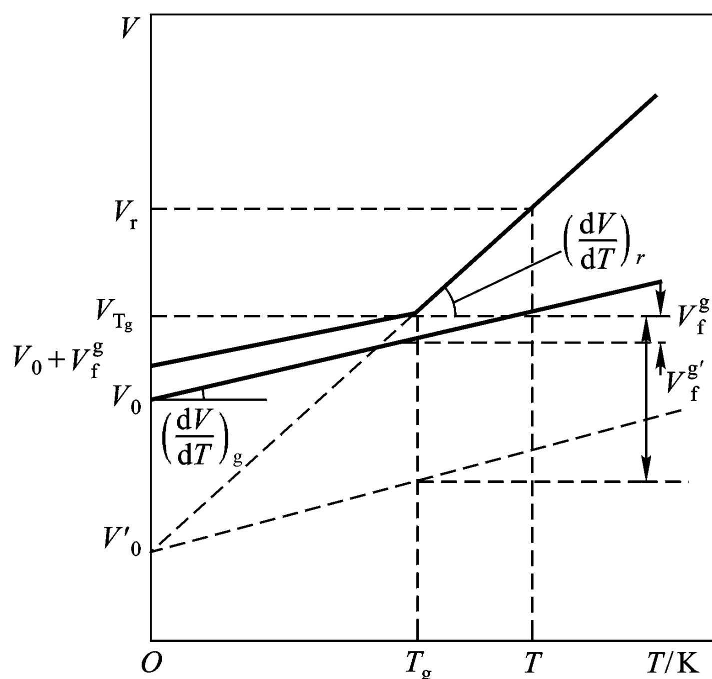


图 6 - 23　自由体积理论示意图

在玻璃态聚合物的宏观体积 V_g 随温度的变化可表示为

$$V_g = V_f^g + V_0 + \left(\frac{dV}{dT}\right)_g T \qquad (T \leq T_g) \tag{6-3}$$

当温度为 T_g 时，宏观体积以 V_{T_g} 表示，则

$$V_{T_g} = V_f^g + V_0 + \left(\frac{dV}{dT}\right)_g T_g \tag{6-4}$$

在高弹态，聚合物的体积膨胀率为 $(dV/dT)_r$，它是实占体积膨胀和自由体积膨胀的综合效果，宏观体积与温度的关系可表示为：

$$V_r = V_{T_g} + \left(\frac{dV}{dT}\right)_r (T - T_g) \qquad (T > T_g) \tag{6-5}$$

自由体积的膨胀率为聚合物在高弹态与玻璃态的体积膨胀率之差。在高弹态的自由体积 V_f 同温度的关系为：

$$V_f = V_f^g + \left[\left(\frac{dV}{dT}\right)_r - \left(\frac{dV}{dT}\right)_g\right](T - T_g) \tag{6-6}$$

定义单位体积的膨胀率为膨胀系数。在玻璃化温度附近，处于玻璃态和高弹态的聚合物的膨胀系数分别为

$$\alpha_g = \frac{1}{V_{T_g}}\left(\frac{dV}{dT}\right)_g$$

$$\alpha_r = \frac{1}{V_{T_g}}\left(\frac{dV}{dT}\right)_r \tag{6-7}$$

自由体积的膨胀系数为两者之差

$$\alpha_f = \alpha_r - \alpha_g = \Delta\alpha \tag{6-8}$$

在玻璃态的自由体积分数 f_g 为一固定值

$$f_g = \frac{V_f^g}{V_{T_g}} \tag{6-9}$$

在高弹态的自由体积分数 f_r 为

$$f_r = f_g + \alpha_f (T - T_g) \tag{6-10}$$

自由体积理论认为在玻璃态自由体积不随温度变化，且对于所有聚合物的自由体积分数都相等。就是说，在高弹态聚合物的自由体积随温度的降低而减少，至玻璃化温度 T_g，不同聚合物的自由体积分数将下降到同一数值 f_g。问题是如何确定 f_g 的数值。到目前为止，关于自由体积的概念尚缺乏严格、一致的定义。文献中较常用到的是由 WLF 方程定义的自由体积与 R. Simha 和 R. F. Boyer 定义的自由体积。不同的定义给出了不同的 f_g 数值。

WLF 方程是 M. Williams、R. F. Landel 和 J. Ferry 提出的关于黏度与温度的关系式：

$$\lg\frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \tag{6-11}$$

式中 η　$T)$　η　$T_g)$　　　　　　　T 和玻璃化温度 T_g 时的黏度。WLF 方程的基础是描述液体黏度的 Doolitte 方程，该方程指出黏度同自由体积有如下关系：

$$\eta = A\exp \frac{B \quad V - V_f)}{V_f} \tag{6 - 12}$$

式中 A，B 为常数，V 为体系的宏观体积。上式取对数，并注意到自由体积分数 $f = V_f / V$，我们有

$$\ln \eta = \ln A + B \quad \frac{1}{f} - 1 \tag{6 - 13}$$

根据方程 6 - 10)　　$T > T_g$ 和 $T = T_g$ 时分别有

$$\ln \eta \quad T) \qquad A + B \quad \frac{1}{f_g + \alpha_f (T - T_g)} - 1$$

$$\ln \eta \quad T_g) \qquad A + B \quad \frac{1}{f_g} - 1$$

两式相减得

$$\ln \frac{\eta \quad T)}{\eta \quad T_g)} = B \quad \frac{1}{f_g + \alpha_f (T - T_g)} - \frac{1}{f_g} \tag{6 - 14′}$$

整理上式，并将自然对数换成常用对数，得

$$\lg \frac{\eta \quad T)}{\eta \quad T_g)} = -\frac{B}{2.303 f_g} \quad \frac{T - T_g}{(f_g / \alpha_f) \qquad T - T_g)} \tag{6 - 14}$$

对比方程　　　　　　　　　　C_1 和 C_2 是同自由体积分数有关的参数。总结不同聚合物的实验数据发现 C_1 和 C_2 近似为一常数，平均结果为 $C_1 = 17.44$ 和 $C_2 = 51.6$，因此

$$\frac{B}{2.303 f_g} = 17.44, \qquad \frac{f_g}{\alpha_f} = 51.6$$

通常 B 接近于 1，取 $B = 1$ 时得到

$$f_g = 0.025$$

$$\alpha_f = 4.8 \times 10^{-4} / \text{度}$$

因此按 WLF 方程定义的自由体积，认为聚合物在玻璃态的自由体积占总体积的 2.5%。

通过高分子溶液体系的比容随浓度的变化推测自由体积分数的实验结果支持 f_g 为 0.025 的结论。如图 6 - 24 所示，在一定的浓度范围内，聚甲基丙烯酸甲酯的甲基丙烯酸甲酯溶液的比

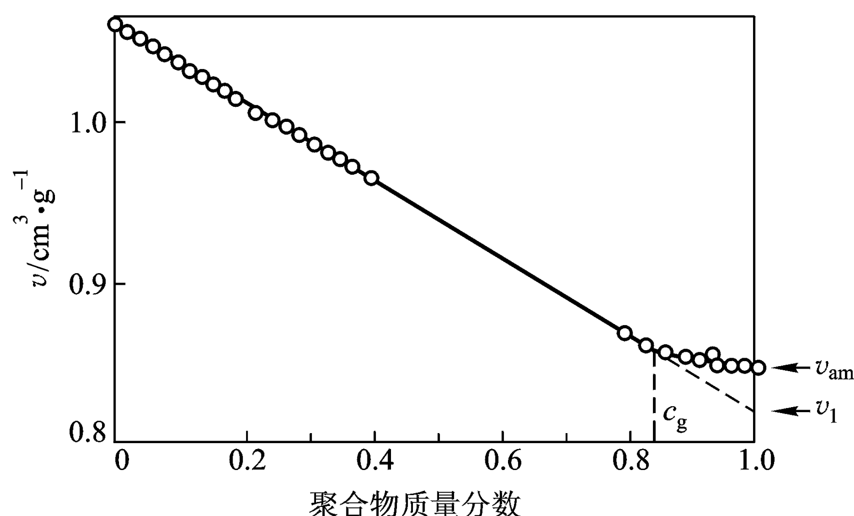


图 6 - 24　PMMA 与 MMA 混合物的比容和聚合物质量分数的关系图

容随聚合物质量分数增加而线性地下降。按照这一规律，聚合物本体的比容应为把直线推广到质量分数为100%时的数值 v_l。但是浓度升高到玻璃化转变浓度 c_g 之后，链段运动被冻结，由于自由体积的贡献，致使聚合物的实际比容 v_{am}的数值比 v_l 大。把两者之差作为自由体积的比容，则自由体积分数可按下式计算:

$$f_g = v_{am} - v_l)\ \ v_{am}$$

实验测得 $v_{am} = 0.842\ cm^3/g$，$v_l = 0.820\ cm^3/g$，计算出聚甲基丙烯酸甲酯的自由体积分数为0.025，与 WLF 方程预言的结果一致。

R．Simha 和 R．F．Boyer 从另一角度定义自由体积，认为自由体积随温度的下降而减少，如果在玻璃态自由体积不被冻结，那么在绝对零度时自由体积将减少到零。就是说，在 $T = 0$ K 时聚合物的实占体积 V_0' 为将高弹态下体积与温度的线性关系外推到绝对零度时的截距(图6-23) 已知直线的斜率为 $V\ dT)_r$，在 $T = T_g$ 时的体积为 V_{T_g}，因此 V_0' 可由下式求得:

$$V_{T_g} = \frac{dV}{dT}_r T_g + V_0' \tag{6-15}$$

将上式代入方程　　　　　　　　　V_f'，得:

$$V_f' = \frac{dV}{dT}_r - \frac{dV}{dT}_g\ \ T_g \tag{6-16}$$

或

$$f_g = \frac{V_f'}{V_{T_g}} = \alpha_f T_g \tag{6-17}$$

既然玻璃态为等自由体积状态，f_g 为一常数，那么，α_f 同 T_g 应当成反比例关系。根据若干聚合物的实验数据，以 α_f 对 T_g^{-1} 作图，发现它们的确近似地成线性关系

式

聚合物在玻璃态的自由体积占总体积的11.3%。这一结果明显高于由WLF方程得到的自由体积分数的数值。WLF方程和Simha-Boyer方程的出发点一致，但所依据的实验事实不同，结果得到了不同的自由体积变化规律。两者很难统一起来，目前它们分别被用于不同场合。一般说来，S-B方程可使一些理论处理简化，WLF方程主要用于以后将涉及到的黏弹性同温度的关系研究。

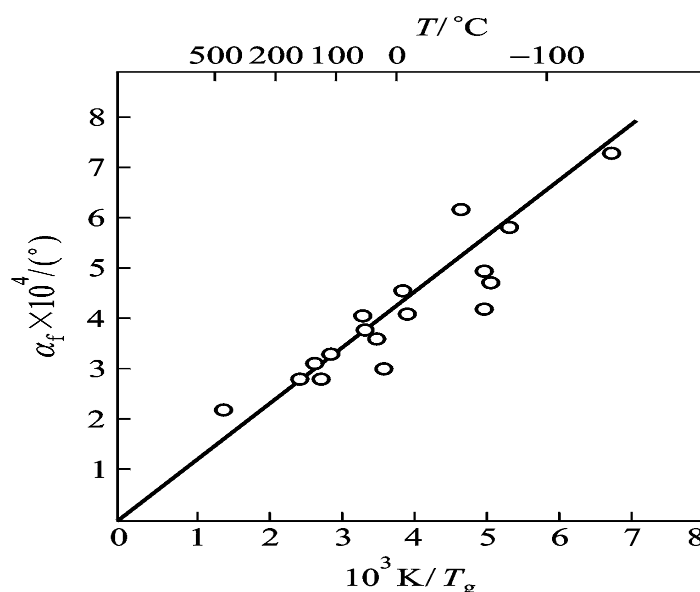


图6-25　某些高聚物的高弹态和玻璃态膨胀系数差对玻璃化温度倒数作图

以上在讨论自由体积同温度的关系时，没有涉及压力的影响，即假定压力是恒定的。如果压力发生变化，也将影响到自由体积的大小。直观地说，压力的增加可把自由体积“挤小”。因此，当聚合物从高弹态冷却时，围压力较大的体系将提前进入临界自由体积状态，使链段运动受阻。就是说，压力的增加将使 T_g 升高。

考虑聚合物从状态(T_1, p_1)到状态(T_2, p_2)的变化。如果自由体积的等温压缩系数为 K_f，那么两种状态下的自由体积分数 f_1 和 f_2 有以下关系

$$f_2 = f_1 + \alpha_f (T_2 - T_1) - K_f (p_2 - p_1) \tag{6-18}$$

如果 T_1 和 T_2 为两种状态下的玻璃化温度，按照等自由体积的假定 $f_{g1} = f_{g2}$，于是有

$$\alpha_f (T_{g2} - T_{g1}) \quad K_f (p_2 - p_1) \tag{6-19}$$

变化很微小时有

$$\frac{\mathrm{d}T_g}{\mathrm{d}p} = \frac{\alpha_f}{K_f} \tag{6-20}$$

K_f 和 α_f 一样，不能直接测定，通常定义为在 T_g 附近高弹态和玻璃态的等温压缩系数之差

$$K_f = K_r - K_g = \Delta K \tag{6-21}$$

对于一些聚合物的研究工作表明，压力每增加 100 MPa 能使 T_g 提高 15～50 ℃。由于实验方面的困难，有关数据累积得不多，表 6 - 1 列出了 Aklonis 总结的有关数据，说明方程
本上是成立的。

表 6 - 1　T_g 的压力依赖性

聚合物	$\frac{\mathrm{d}T_g}{\mathrm{d}p}\times10^5$/ ℃·Pa^{-1}	$\frac{\Delta K}{\Delta\alpha}\times10^5$/ ℃·Pa^{-1}	$\frac{TV\Delta\alpha}{\Delta c_p}\times10^5$/ ℃·Pa^{-1}
聚醋酸乙烯酯	0.02	0.05	0.025
聚苯乙烯	0.036	0.10	-
天然橡胶	0.024	0.024	0.020
聚甲基丙烯酸甲酯	0.023	0.064	-

自由体积理论对玻璃化转变现象的描述基本上是成功的，但也存在一定的不足。图 6 - 19 表明 T_g 的数值同冷却速度有关，两种冷却速度对应于两个不同的 T_g 值，在 T_g 时的比容也各不相同，因此其自由体积分数也各不相等。这种现象不能用自由体积理论予以说明。把聚醋酸乙烯酯淬火后恒温放置，发现其体积不断减小
结，而仅仅能冻结一部分。Boyer 总结了自由体积的冻结分数同聚合物链柔性的关系，表明链柔性越差的聚合物，被冻结的自由体积越少。自由体积的冻结分数 FF)　　　　T_g 呈线性

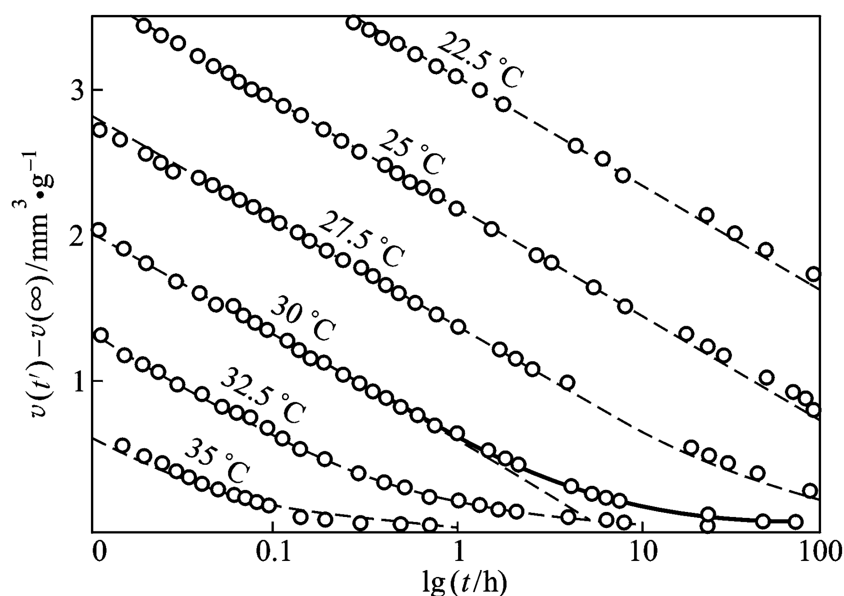


图 6 - 26　聚醋酸乙烯酯的体积收缩对时间对数作图

(试样从 Tm T_g 温度急冷至图上指示温度进行恒温测量)

下降关系

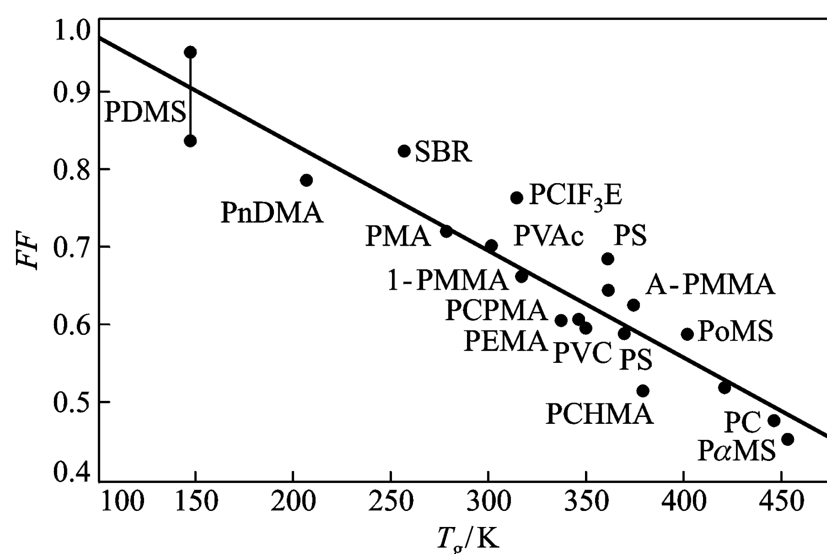


图 6 - 27　T_g 时空穴被冻结的分数 FF）　T_g 的关系

2. 热力学理论

热力学研究指出相转变过程中自由能是连续的，而与自由能的导数有关的性质发生不连续的变化。以温度和压力作为变量，与自由能相应的一阶导数有关的性质体积、熵及焓在晶体熔融和液体蒸发过程中发生突变，这类相转变称为一级相转变。而对自由能的二阶导数有关的性质压缩系数 K，膨胀系数 α 及比热 c_p 出现不连续变化的热力学转变称为二级相转变。例如液氮玻璃化转变时，其体积、焓或熵是连续变化的，但 α 和 K，c_p 等性质出现不连续变化图 6 - 13，16）　T_g 被称为二级转变点。实际上在有关玻璃化转变的测量中，体系并不满足热力学平衡条件，T_g 的数值强烈地依赖于变温速率与测试方法。所以，实验上观察到的玻璃化转变过程是一个松弛过程。欲使体系达到热力学平衡，在温度较低的时候需要无限缓慢的变温速率和无限长的测试时间，这在实验上实际是做不到的。

Kauzmann 把能形成玻璃态的简单液体的熵向低温外推，发现在绝对零度以前熵值将变为负值

Kauzmann 认为，玻璃态是热力学不平衡状态，在熵的外推值变为零之前的某一温度下，它将转化成处于平衡状态的结晶。这种解释实际上否定了二级转变的存在。但是像无规聚苯乙烯等缺乏链结构规整性的聚合物，很难想像它们能够形成三维有序的晶态结构。许多聚合物从未发现其结晶态的存在。因此，Kauzmann 的推测缺乏充分的实验依据。

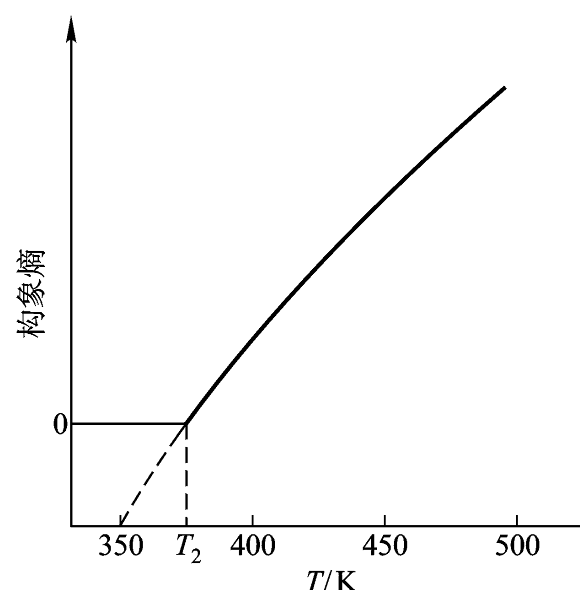


图 6 - 28　玻璃态物质的构象熵与温度关系的示意图

J.H.Gibbs 和 E.A.DiMarzio 重新解释了图 2 - 28 所示的现象，指出在构象熵变为零时将发生热力学二级转变，对应的温度为二级相转变点 T_2。在 T_2 以下构象熵不再改变，恒等于零。具体地说，在高温下，高分子链可实现的构象数目是很大的，每种构象都同一定的能量相对应。随

着温度的降低，高分子链发生构象重排，高能量的构象数目越来越少，构象熵越来越低。温度降至 T_2 时，所有分子链都调整到能量最低状态的那种构象，构象熵为零。温度在 T_2 以下，链构象不再发生变化。在转变温度 T_2 所对应的转变是分子链由众多的构象状态通过重排调整到能量最低的统一的构象状态的变化。在该点熵变是连续的，但自由能的二阶导数发生不连续变化。

高分子链的构象调整需要一定的时间。随着温度的降低，构象重排运动难度增大，所需时间越来越长。在没有达到转变点 T_2 之前，分子链的构象重排所需时间已足够长，在实验规定的时间尺度下已难以觉察到这种分子运动，从而发生玻璃化转变现象。就是说，实验上观察到的玻璃化转变现象同二级转变的分子运动机理是等同的，都是构象熵随温度的下降而减少的过程。只是因为分子运动需要一定的时间，在有限的时间标尺下构象熵降不到零，从而只能观测到具有松弛特征的转变点 T_g，而不能得到二级相转变点 T_2。为了得到 T_2，应在无限缓慢的条件下进行实验。T_2 的数值可由 WLF 方程估计。在 $T = T_2$ 时，式

$$\lg \frac{\eta(T_2)}{\eta(T_g)} = \frac{-C_1(T_2 - T_g)}{C_2 + T_2 - T_g} \tag{6-22}$$

此时，构象重排无限慢，对应于黏度趋于无穷大。欲满足这一条件，上式右端的分母必须为零，于是

$$T_2 = T_g - C_2 \tag{6-23}$$

因此热力学理论预期在 T_g 以下的某一 T_2 处，在无限长的时间里，可以实现所有高分子链都调整到能量最低的构象状态的真正的二级转变。我们知道 C_2 的平均值为 50 ℃左右，因此 T_2 当出现在 T_g 以下 50 ℃附近。

热力学理论的核心问题是关于构象熵的计算。为此 Gibbs 和 DiMarzio 引入了两个参数 u_0 和 ε。参数 u_0 称为空穴能，指的是体系中因为引入空穴而破坏相邻链段的范德华作用引起的能量变化，反映了分子间的相互作用。参数 ε 称为挠曲能，定义为分子内旋转异构状态的能量之差，反映了分子内的近程作用。由此出发，可计算体系处于各种构象状态的能量。再由格子模型推导含有能量效应情况下的构象状态数，进而得到配分函数。通过复杂的数学处理，可推导出含有 u_0 和 ε 两个变量的构象熵及其他热力学函数。在熵降至零时他们得到转变温度 T_2 满足下式：

$$\phi\left(\frac{u_0}{kT_2}\right) + \lambda\left(\frac{\varepsilon}{kT_2}\right) + \frac{1}{x}\ln\left\{\left[(z-2)x+2\right]\frac{z-1}{2}\right\} = 0 \tag{6-24}$$

式中 $\phi\left(\frac{u_0}{kT_2}\right)$ 和 $\lambda\left(\frac{\varepsilon}{kT_2}\right)$ 分别为关于 u_0 和 ε 的函数，z 为主链原子的价键数。因此转变温度 T_2 原则上可由 u_0，ε 和 z 及主链原子数 x 解出。热力学分析结果表明在 T_2 附近，自由能、熵、体积、内能等性质是连续的，而热容、膨胀系数与压缩系数则出现不连续变化。从理论上证明了二级转变的存在。

T_g 与 T_2 是相关的，除了时间标尺以外，其他一些因素对 T_g 的影响与对 T_2 的影响具有一样规律。虽然不能直接用实验证明 T_2，但可通过 T_g 的变化规律对二级转变理论进行评价。从热力学理论出发，可推论出结构或环境发生变化时 T_2 的变化趋势，所预言的结果同观察到的这些因素对 T_g 的影响的实验事实一致，反映了二级热力学转变理论可成功地解释玻璃化转变

现象。

热力学理论导出 T_2 与挠曲能成正比，高分子链的平衡态柔性越好，T_g 越低。对于由单体 A 和单体 B 形成的无规共聚物，链的挠曲能可看作两组分挠曲能的加和。

$$\varepsilon = X_A \varepsilon_A + X_B \varepsilon_B \tag{6-25}$$

式中 X_A 和 X_B 分别是组分 A 和组分 B 的摩尔分数。将 $T_g \propto \varepsilon$ 代入上式后得到

$$T_g = X_A T_{gA} + X_B T_{gB} \tag{6-26}$$

此式与 Wood 的经验方程完全一致。

对于一级相转变，温度与压力的关系符合 Clapeyron 方程；

$$\frac{dT}{dp^*} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \tag{6-27}$$

在二级转变中，V 和 S 是连续的，ΔV 和 ΔS 为零。此时 dT/dp^* 关系是一个未定式。可根据 L'Hospital 法则对 ΔV 和 ΔS 分别求导数以求其极限值。在恒压下对温度求导有

$$\frac{dT_2}{dp^*} = \frac{(\partial \Delta V/\partial T)_p}{(\partial \Delta S/\partial T)_p} = \frac{V\Delta\alpha T_2}{\Delta c_p} = \frac{V\alpha_f T_2}{\Delta c_p} \tag{6-28}$$

在恒温下对压力求导有

$$\frac{dT_2}{dp^*} = \frac{(\partial \Delta V/\partial p)_T}{(\partial \Delta S/\partial p)_T} = \frac{\Delta K}{\Delta \alpha} = \frac{K_f}{\alpha_f} \tag{6-29}$$

因为按 WLF 方程可知 T_2 与 T_g 差一个常数 C_2，所以也可用式 T_g
的影响。方程
实验数据。

3. 动力学理论

玻璃化转变的自由体积理论没有考虑自由体积的膨胀或收缩的时间依赖性。热力学理论的出发点是构象在平衡态的变化，同样不涉及时间问题。实验发现，T_g 依赖于实验时间尺度。因此有人指出，玻璃化转变现象起因于动力学方面的原因。已经提出了多种描述玻璃化转变过程的动力学理论，所定义的参数各不相同，但核心问题都是松弛过程的时间依赖性。这里介绍 A.J.Kovacs 理论，以期了解用动力学原理处理玻璃化转变问题的基本思想。

在平衡态，体积是温度和压力的函数，温度和压力确定以后，体积就具有固定的值——平衡态体积。玻璃态物质在玻璃化转变区，当温度和压力确定以后，试样的体积并不能立即达到平衡态体积，它同平衡态体积有偏差，这一偏差的大小同时间有关。这时，体积不再是温度和压力的唯一函数，可表示为

$$V = V(T, P, \xi) \tag{6-30}$$

ξ 称为有序参数，由实际体积与平衡态体积的偏离量决定。这样就建立了体积与松弛过程时间的联系。当松弛到平衡态时，ξ 只同温度和压力有关，体积又还原为温度和压力的唯一函数。

如果试样在温度为 T，压力为 P 时的实际比容为 v，相应的平衡态比容为 v_∞，则体积的相对偏差为

$$\delta = \frac{v - v_\infty}{v_\infty} \tag{6-31}$$

随着时间的延长，v 趋近于 v_∞，体积偏差越来越小。根据质量作用定律，δ 减小的速度可简单

地由下式表示

$$-\frac{\mathrm{d}\delta}{\mathrm{d}t}=\frac{\delta}{\tau\quad\delta)} \tag{6 - 32}$$

比例常数的倒数 τ为推迟时间。δ减少的快慢同推迟时间有关，τ越大，趋向平衡的过程就越长。

从动力学的观点看，自由体积分数的表达式

$$f=f_{g}+\alpha_{f}\,(T-T_{g})\quad\delta \tag{6 - 33}$$

它是 f 的更一般的计算公式，除温度外还包含了时间的影响。方程 (6 - 33)
在平衡态时的特例。推广到 WLF 方程推导，则

$$\frac{\eta\quad T,\delta)}{\eta\quad T_{g},\delta=0)}=\exp\quad\frac{1}{f_{g}+\alpha_{f}\,(T-T_{g})\quad\delta}-\frac{1}{f_{g}} \tag{6 - 34}$$

式中 $\eta\quad T_{g},\delta=0)$ T_{g}，体积松弛到平衡态体积时聚合物的黏度。黏弹性研究
表明，两种状态下黏度的比值等于相应的推迟时间的比值。以温度为 T_{g}，体积松弛到平衡态时的推迟时间作参考标准，则体积偏差为 δ，温度为 T 时的推迟时间可表为

$$\tau\quad T,\delta)=\tau\quad T_{g},\delta=0)\qquad\frac{1}{f_{g}+\alpha_{f}\,(T-T_{g})\quad\delta}-\frac{1}{f_{g}} \tag{6 - 35}$$

结合方程 δ随时间的变化。

图 6 - 29 是葡萄糖的体积变化同时间的关系。虽然葡萄糖是一种易于玻璃化的小分子，但表现出的玻璃化行为基本上同高分子量的无定形聚合物相同。因为对很多玻璃化转变现象来说，分子量的大小是无关紧要的。图中实线是根据方程
实验数据完全符合。

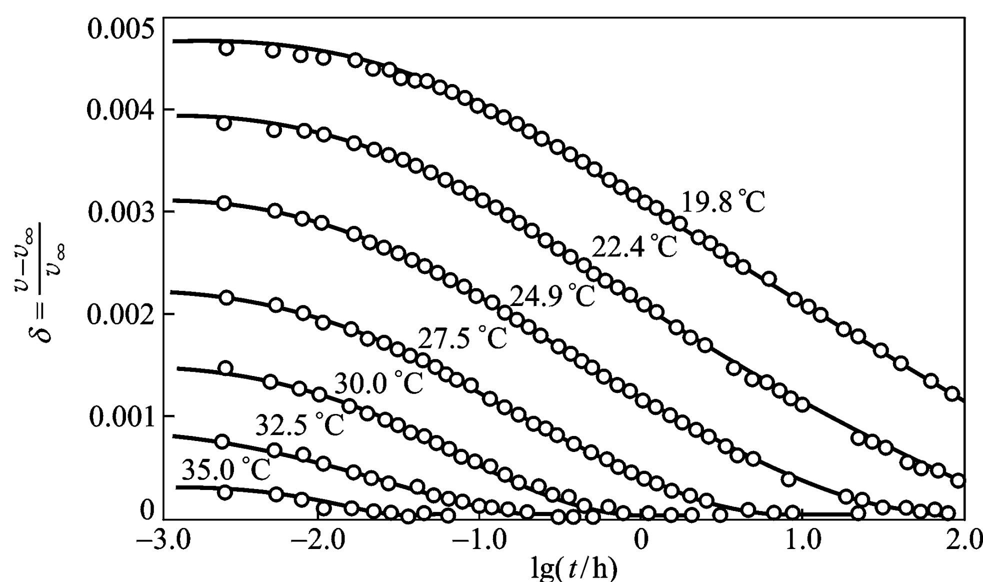


图 6 - 29 成玻璃态的低分子量葡萄糖的等温收缩曲线

[样品在 40 ℃平衡后,迅速淬火至图中所标出的温度。实线是用
方程 $T_{g}=35$ ℃，$f_{g}=0.025$，
$\alpha_{f}=3.6\times10^{-4}$℃$^{-1}$和 $\tau\quad T_{g},\delta=0)$

聚合物的降温可视为一系列的温度阶跃。温度的连续下降为两相邻温度跃变的温差 ΔT 趋于无穷小的极限情况。方程 τ随体系向低温跃变而不断增加。在 τ

值不大时，温度跃变后体系可很快达到平衡状态，表现为平衡态的性质。随着 τ 值的增加，温度跃变后，达到新的平衡态的时间变长，当 τ 增加到大于两次相邻跃温的间隔时间时，前次跃温后体系的性质变化还未达到平衡态，就开始了下一次温度跃变。这时体积

等)

连续两次跃温间隔时间时的温度。提高降温速度相当于缩短了相邻两次跃温的时间间隔，要求建立平衡的时间也相应地缩短，这将导致提前发生了体系偏离平衡状态，因此 T_g 将升高。可由此很好地解释 T_g 对实验时间尺度的依赖性。

高分子的运动单元具有多重性，各运动单元所处的微观环境也不尽相同，因此高分子的松弛模式应是多种多样的。不同的松弛模式对应于不同的松弛时间，用单一的有序参数描述松弛行为是不够准确的。尽管它成功地说明了恒温下的体积收缩曲线和 T_g 的实验速率依赖性等现象，但在解释玻璃化转变的某些其他特征方面仍嫌不够得力。Aklonis 和 Kovacs 对上述理论进行了修正，提出了多有序参数的模型，建议体系的状态由温度、压力和一个有序参数组 ξ_i $(1\leq i\leq N)$确定。有序参数 ξ_i 对应于第 i 种运动模式，其推迟时间为 $\tau_i(\delta)$

平衡态的偏差 δ 是各种松弛机理对平衡态偏差 δ_i 的总和。改进后的理论可成功地解释玻璃化转变过程中单一有序参数模型无法说明的许多现象。由于要考虑一组推迟时间，无疑增加了运算工作的复杂性。对此这里不做详述。

第四节　转变温度的影响因素

聚合物的宏观性质随温度的升高而发生变化，可出现两次转变——玻璃化转变和黏流转变。转变温度的高低取决于聚合物的化学结构及其所处的外部环境。玻璃化转变对应于聚合物的链段运动的“冻结”与“解冻”过程，可从分子运动的观点讨论聚合物材料的 T_g 的变化规律。凡是有利于分子运动的因素都将引起玻璃化温度的降低，凡是不利于分子运动的因素都将引起玻璃化温度的升高。聚合物的黏流运动是通过分子链的各部分链段的协同运动完成的，链段运动的难易直接关系到整链运动的难易。黏流温度 T_f 的变化在许多方面与 T_g 的变化有相似的规律。

6.4.1　链化学结构与 T_g 的关系

主链结构　高分子的构象重排来源于分子内的主链单键的内旋转。当主链上引入苯基、联苯基等芳环后，链上可发生内旋转的单键比例相对减少，使 T_g 升高。例如，芳香族聚酯、聚酰胺要比相应的脂肪族聚合物高得多。若在主链上引入醚键，则使内旋转容易进行，因而这类聚合物的 T_g 较低。例如聚甲醛的 T_g 为−83 ℃，聚二甲基硅氧烷的 T_g 为−123 ℃。对于主链含有孤立双键的高分子，虽然双键不能旋转，但可使其旁侧的单键旋转更容易，所以玻璃化温度都比较低，因此许多作为橡胶材料的聚合物都含有这种孤立双键结构。双键结构的存在可导致顺反异构现象，顺式构型的链柔性较好，故比相应的反式构型聚合物的 T_g 低。例如顺式聚 1，4-丁二烯的 T_g 为−108 ℃，反式聚 1，4-丁二烯的 T_g 为−83 ℃。

侧基结构　侧基对 T_g 的影响可归纳为侧基柔性、侧基体积与间隔距离以及侧基对称性等因素。

柔性侧基的存在相当于对聚合物增塑。主链结构相同的聚合物的 T_g 随其侧基柔性的增加而下降。图 6 - 30 所示为四种侧基上带有正烷基的聚合物的同系物的 T_g 值随烷基碳原子数的变化。侧基的柔性随碳原子数的增多而增加，对应的聚合物的 T_g 下降。表 6 - 2 列出了侧旁含有取代丁基的四类聚合物的 T_g 值。丁基的结构不同，相应的聚合物的 T_g 也不同。原子排布越紧凑、柔性越差，使 T_g 增高。

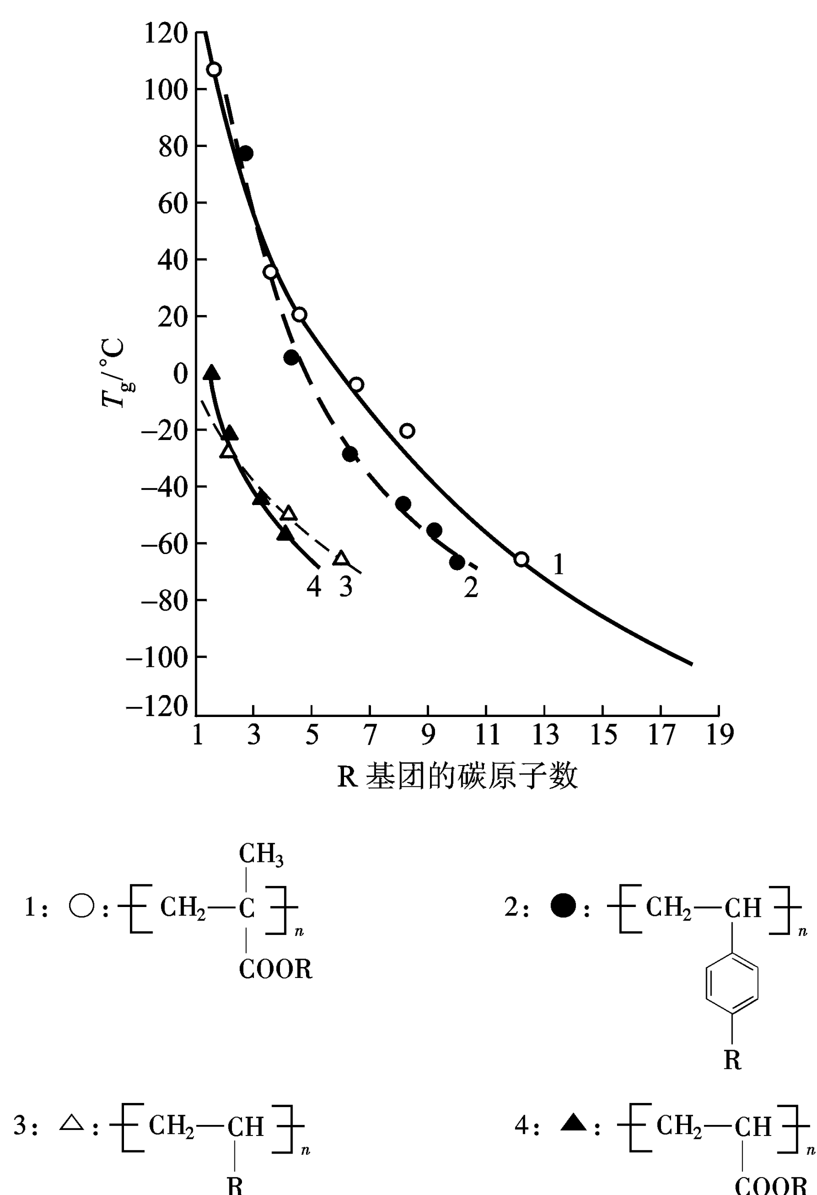


图 6 - 30 柔性侧链长度对聚合物 T_g 的影响

表 6 - 2 四种含有异构丁基的聚合物的 T_g（单位：℃）

聚合物	异构丁基		
	叔丁基	仲丁基	正丁基
聚丁基乙烯	59	36	−36
聚丙烯酸丁酯	43	−22	−56
聚甲基丙烯酸丁酯	-	53	21
聚 *p* - 丁基苯乙烯	118	-	6

如果侧基是刚性的，随着侧基的体积增加，分子链内旋转的位阻增大。因此体积较大的刚性侧基使聚合物有较高的 T_g。例如，聚丙烯、聚苯乙烯和聚萘乙烯的 T_g 因侧基体积增大而依次增加，分别为 −20 ℃，100 ℃和 162 ℃。空间位阻效应随取代基的间隔距离的增大而减弱，相应地使 T_g 下降。例如聚 1，2 - 二氯乙烯的 T_g 为 145 ℃，而聚氯乙烯隔一个碳原子有一个取代基，T_g 为 87 ℃。

一些聚合物主链原子上带有两个取代基。如果两个取代基一样
转位垒降低，链柔性增加，因此 T_g 比相应的单取代聚合物的 T_g 低
是不对称的，则比单取代基的聚合物的空间位阻大，使 T_g 增高。例如：聚丙烯酸甲酯，T_g 为 3 ℃，聚甲基丙烯酸甲酯，T_g 为 115 ℃；聚苯乙烯，T_g 为 100 ℃，聚 α - 甲基苯乙烯，T_g 为 192 ℃；聚丙烯腈，T_g 为 104 ℃，聚 α - 甲基丙烯腈，T_g 为 120 ℃。

表 6 - 3　含单取代与对称双取代基聚合物的 T_g（单位：℃）

取代基 R	$CH_2—CHR_n$	$CH_2—CR_{2\,n}$
$—CH_3$	−10	−70
F	40	−40
Cl	87	−17

分子间力　聚合物的分子间作用力可用内聚能或溶度参数表征。分子间的相互作用力越强，链段运动所需的活化能就越大，使得 T_g 升高。例如强极性的聚丙烯腈的 T_g 在 100 ℃以上，而极性较差的聚丙烯的 T_g 则在0 ℃以下；又如聚丙烯酸的分子链间有强烈的氢键作用，其 T_g 值比相应的聚丙烯酸酯类要高得多。

各种化学结构因素赋予高分子链不同的柔性，从而决定了 T_g 的变化。第二章中已介绍了表征链柔性的参数，它们集中体现了各种化学结构因素的作用。玻璃化温度的高低应同链柔性参数之间有一定联系。玻璃化转变的热力学理论指出 T_g 同分子链的挠曲能 ε成反比，从理论上说明了玻璃化温度同链柔性参数 ε之间定量关系的存在。

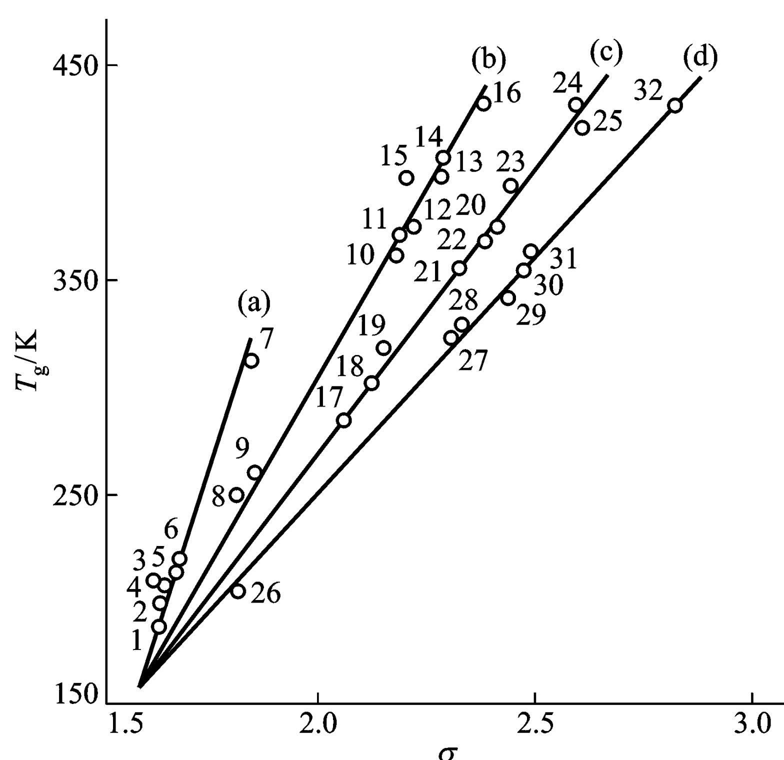


图 6 - 31　表 6 - 4 中四个系列聚合物的 T_g 与 σ的关系

刚性因子 σ为表示链柔性的另一指标，体现了无扰状态下高分子链受阻旋转的难易。表 6 - 4中总结了若干聚合物 T_g 与 σ值，把它们分成四个系列，以 T_g 对 σ作图，表明它们之间存在线性关系

$$T_g = D(\sigma - \alpha) \tag{6 - 36}$$

不同系列的 D 值各不相同，相应的 ε / kT_g 的数值也不同，但同一系列中各种聚合物的

ε/ kT_g为一常数　　　　　　　　　σ= 1.6 附近汇为一点, 预示着 σ为 1.6 的聚合物其 T_g 应为 160 K。

Boyer 发现分子内旋转的位阻同分子链的“横截面积”有关。横截面积大的聚合物内旋转受阻严重, T_g 应随之增高。截面积 A 可由 Vincent 公式计算:

$$A = m_0 / \rho_c l \tag{6 - 37}$$

式中 ρ_c 为结晶密度, l 为链节长度, m_0 为链节质量。若干聚合物的 T_g 与 A 成立以下关系:

$$\lg T_g \propto \lg 6.17A + 2.18 \tag{6 - 38}$$

何天白总结了若干聚合物的玻璃化温度同表征挠曲性的参数横截面积 A 及表征分子间力的参数内聚能密度 CED 的关系, 得到下列线性方程　T_g 单位: K, CED 单位: J/ cm^3, A 单位: nm^2)

$$T_g = 1.03 \cdot CED \cdot A + 116 \tag{6 - 39}$$

聚合物从玻璃态到高弹态的玻璃化转变与结晶的熔融转变都同分子链运动的难易有关, 因此同一聚合物的 T_g 和 T_m 之间存在一定的联系。总结已有的实验数据, 发现这两个转变温度大致服从下列规则:

结构对称的聚合物

$$T_g / T_m \approx 1/2 \tag{6 - 40}$$

结构不对称的聚合物

$$T_g / T_m \approx 2/3 \tag{6 - 41}$$

表 6 - 4　部分聚合物的 T_g 与 σ值

	聚　合　物	T_g/ K	σ		聚　合　物	T_g/ K	σ
	(a)				(c)		
1	— $_2)_4$O—	187	1.62	17	—CH$_2$CH　$_3$)	282	2.05
2	—CH　$_3$)　$_2$—O—	198	1.62	18	—CH$_2$CH　$_3$)	302	2.12
3	—CH$_2$CH$_2$OCH$_2$O—	209	1.61	19	—CH$_2$C　$_3$)　$_3$)—,	318	2.14
4	—CH$_2$CH$_2$O—	206	1.63	20	—CH$_2$C　$_3$)　$_3$)—,	378	2.4
5	—O　$_2$)$_5$CO—	213	1.67	21	—CH$_2$CH	355	2.32
6	—CO　$_2$)$_4$COO　$_2$)$_2$O—	216	1.68	22	—CH$_2$CH	369	2.37
7	—CH　$_6$H$_5$)　$_2$O—	313	1.85	23	—CH　o - ClC$_6$H$_4$)　$_2$—	392	2.41
	(b)			24	—CH$_2$CH　$_{10}$H$_7$)	432	2.59
8	—CH$_2$CH　$_2$H$_5$)	249	1.82	25	—CH$_2$CH　$_{10}$H$_7$)	433	2.59
9	—CH$_2$CH　$_3$)	260	1.85		(d)		
10	—CH　p - CH$_3$C$_6$H$_4$)　$_2$—	360	2.17	26	聚异丁烯	203	1.8
11	—CH　$_6$H$_3$Cl)　$_2$—	370	2.18	27	聚乙烯醇缩丁醛	322	2.3
12	—CH　$_6$H$_5$)　$_2$—	373	2.22	28	聚乙烯醇缩异丁醛	329	2.3
13	—CH　p - ClC$_6$H$_4$)　$_2$—	399	2.26	29	聚乙烯醇苯甲酯	344	2.43
14	—CH　o - CH$_3$C$_6$H$_4$)　$_2$—	409	2.27	30	聚乙烯基吡咯烷酮	353	2.46
15	—CH　$_6$H$_3$Cl)　$_2$—	401	2.18	31	聚间氯苯烯	363	2.48
16	—C　$_3$)　$_6$H$_5$)　$_2$—	433	2.37	32	二联苯聚乙烯	434	2.81

表 6 - 5　表 6 - 4 中的四个聚合物系列的 D，α 及 ε/kT_g 的数值

系　列	D/K	α	ε/kT_g
(a)	630	1.35	1.25
(b)	360	1.15	2.20
(c)	270	1.00	2.85
(d)	225	0.87	3.45

6.4.2　共聚与增塑对 T_g 的影响

无规共聚物的分子运动受共聚单体及其相对含量的影响，T_g 应同共聚物组成及相应的均聚物的 T_g 有一定联系。绝大多数二元共聚物的 T_g 介于两种均聚物的玻璃化温度之间，随组分的比例的变化

为了定量地描述无规共聚物的 T_g 与组成的关系，业已提出了许多计算公式。根据自由体积的概念，共聚物的自由体积可理解为两种均聚物自由体积按其质量组成的加和，自由体积分数可表示为

$$f = f_g + \alpha_{fA}(T - T_{gA})w_A + \alpha_{fB}(T - T_{gB})w_B \tag{6-42}$$

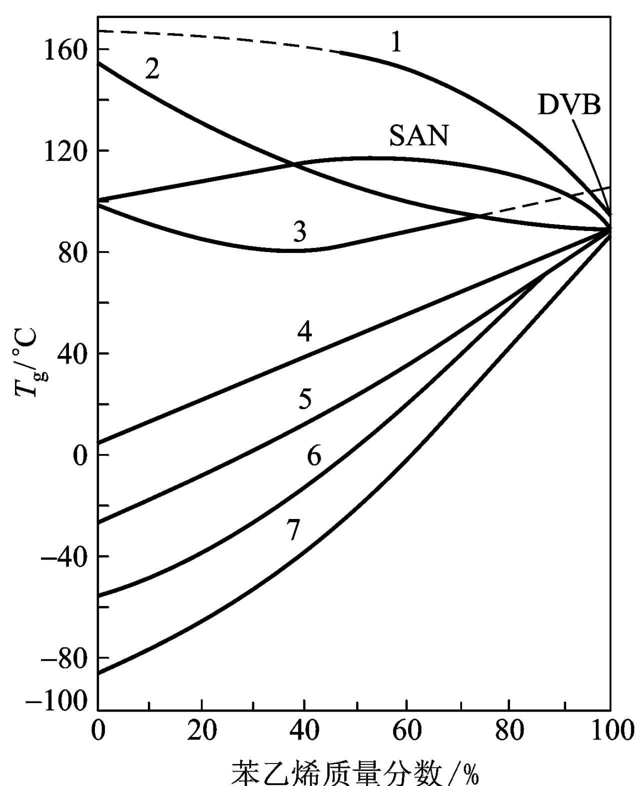
式中 w_A 和 w_B 分别表示组分 A 和 B 的质量分数。当 $T = T_g$ 时，$f = f_g$，于是有

$$\alpha_{fA}(T_g - T_{gA})w_A + \alpha_{fB}(T - T_{gB})w_B = 0 \tag{6-43}$$

令 $K = \alpha_{fA}/\alpha_{fB}$，考虑到 $w_A + w_B = 1$，可解得

$$T_g = \frac{T_{gA} + (KT_{gB} - T_{gA})w_B}{1 + (K - 1)w_B} \tag{6-44}$$

上式称为 Gordon - Taylor 方程，广泛地用于非晶聚合物的 T_g 的估算。式中 K 在数据处理中有时作为调节参数而不考虑其物理意义。图 6 - 33 所示为苯乙烯 - 丁二烯共聚物的 T_g 与苯乙烯含量的关系。Gordon - Taylor 方程计算结果同实验值基本吻合。



DVB：苯乙烯 - 乙烯基苯共聚物；
SAN：苯乙烯 - 丙烯腈共聚物
1：丙烯酸；2：丙烯酰胺；
3：甲基丙烯酸甲酯；4：丙烯酸甲酯；
5：丙烯酸乙酯；6：丙烯酸丁酯；7：丁二烯

图 6 - 32　苯乙烯系列共聚物 T_g 的变化

从热力学理论出发，可得到以下关系

$$T_g = x_A T_{gA} + x_B T_{gB} \tag{6-45}$$

式中 x_A 和 x_B 分别为组分 A 和 B 的摩尔分数。此外还常应用到 Fox 方程

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{w_B}{T_{gB}} \tag{6-46}$$

和 Mandelkern 方程

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{w_A + Rw_B}\left(\frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{Rw_B}{T_{gB}}\right) \qquad (6-47)$$

式中 R 为一特征常数。

上述方程均可根据公式

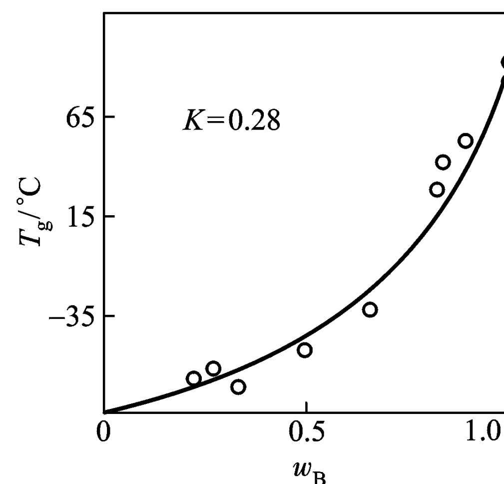


图 6-33　苯乙烯-丁二烯共聚物的 T_g 随苯乙烯质量分数 w_B 的变化

导出。以 $w_B = x_B m_B = 1 - x_A m_A$ 代入方程

$K = M_A / M_B$，即得到方程

$\alpha_f T_g$ = 常数，得 $KT_{gB}/T_{gA} = 1$，代入方程(6-44)中即得方程(6-46) 当取 $KT_{gB}/T_{gA} = R$ 时，则可导出方程

一般认为，共聚物的 T_g 随共聚物组成的变化规律与单体的性质有关。性质相近的两种单体形成的共聚物，分子链堆砌的紧密程度与两种均聚物的线性加和相当，T_g 也将具有加和性。这时 T_g 与质量组成性的关系。而性质相差较大的两种单体的共聚物分子堆砌的紧密程度较低，使分子链的活动性增加，T_g 将低于由加和性原理所估算的数值。如果通过共聚作用能引入氢键或极性基团间的相互作用，使分子链柔性降低或使共聚物分子的堆砌比均聚物的更为紧密，则 T_g 将高于由加和性原理所估算的数值。图 6-34　T_g 随组成的变化可作为后面两种共

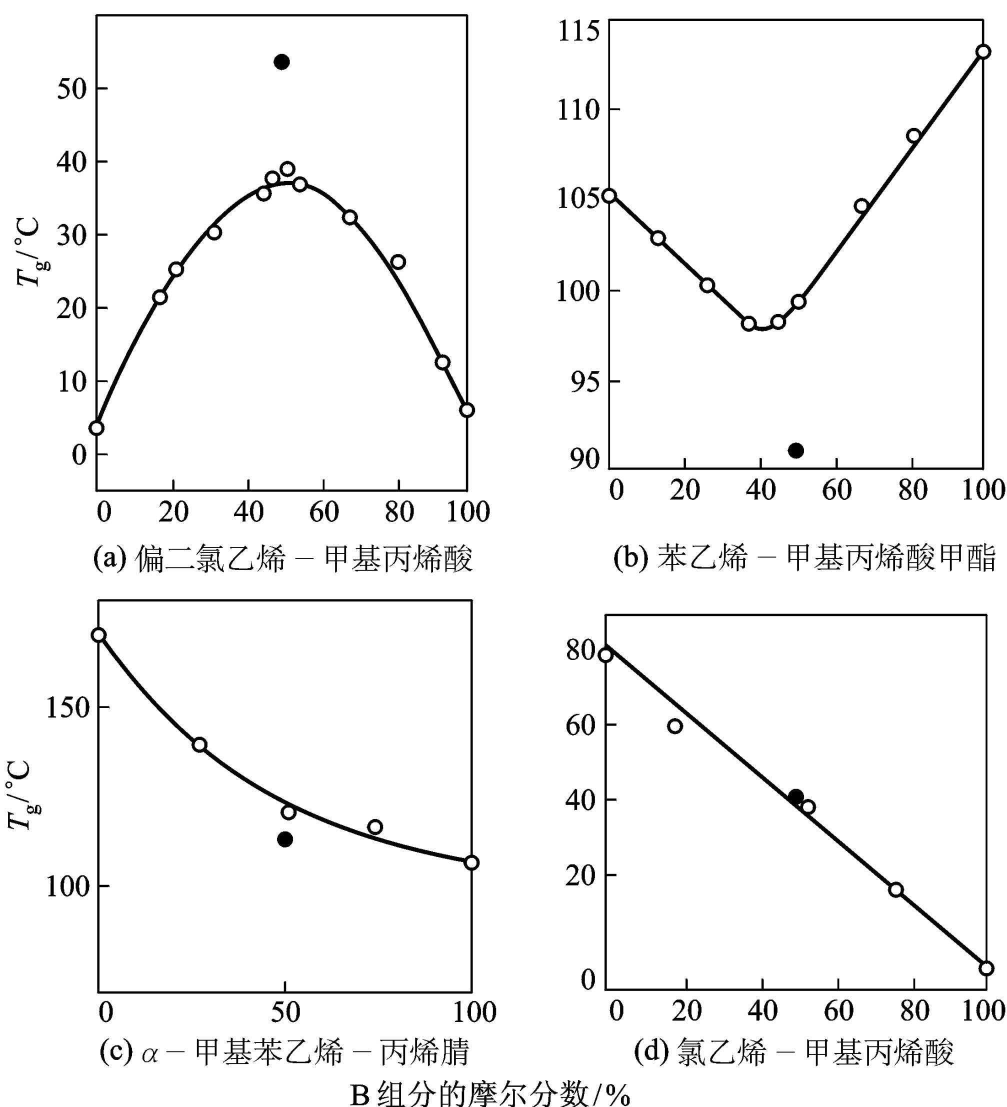
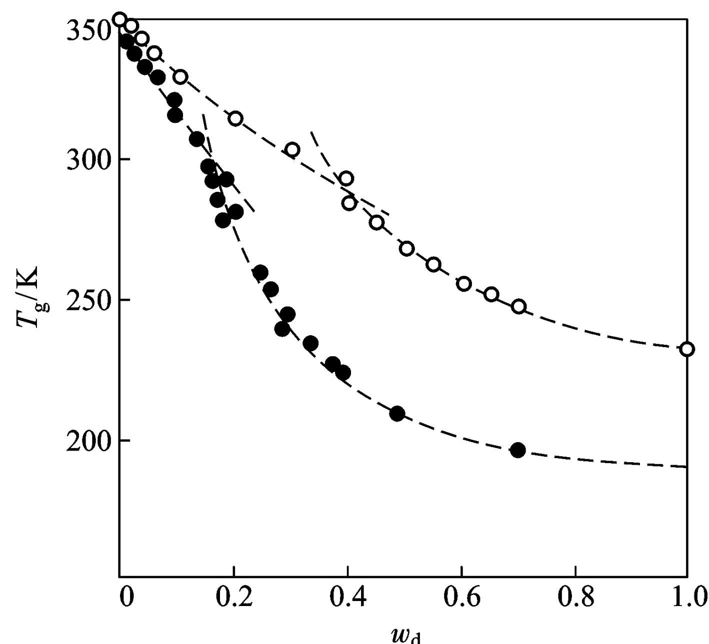


图 6-34　四种无规共聚物及其交替共聚物的 T_g

共聚物的组成

聚物类型的极端情况的实例。前者使分子链“硬化”，T_g 有一极大值；后者使分子链“软化”，T_g 有一极小值。



○：苯二甲酸二环己酯；●：苯二甲酸二丁酯

图 6 - 35　增塑聚氯乙烯的 T_g 与 w_d 的关系

图 6 - 34 给出了四种无规共聚物和相应的交替共聚物的玻璃化温度。当无规共聚物的 T_g 满足加和性时，相应的交替共聚物的 T_g 与 1 比 1 无规共聚物接近；而无规共聚物的 T_g 不满足加和性时，两者差别很大。链节的严格交替排列能更充分地体现出共聚使分子链“软化”或“硬化”作用，T_g 将降得更低或升得更高。

嵌段与接枝共聚物中有两种链段，彼此通常是不相容的，在聚集态形成各自的相区，因此显示出相应于均聚物的两个 T_g。对于两种链段可互容的特殊情况，则显示一个与无规共聚物相似的 T_g。

聚合物的增塑不但可改善其加工性能，而且可改变其使用性能。增塑剂的加入对 T_g 的影响是相当显著的。例如在聚氯乙烯中加入不同量的增塑剂后 T_g 可由纯聚合物的 350 K 降至 250 K 以下来满足多种使用要求。可用与无规共聚物相似的处理方法估算增塑体系的 T_g 值。把聚合物和增塑剂作为共同贡献自由体积的两种组分，假定自由体积正比于组分的体积分数，则在 $T = T_g$ 时有

$$\alpha_{fp}(T_g - T_{gp})\ _p + \alpha_{fd}(T_g - T_{gd})\ _d = 0$$

解出 T_g 得

$$T_g = \frac{\alpha_{fp}\ _p T_{gp} + \alpha_{fd}(1 - \ _p) T_{gd}}{\alpha_{fp}\ _p + \alpha_{fd}(1 - \ _p)} \tag{6 - 48}$$

这里下标 p 和 d 分别代表聚合物和增塑剂。上式用于聚甲基丙烯酸甲酯与苯二甲酸二乙酯体系的 T_g 计算，表明同实验结果相符

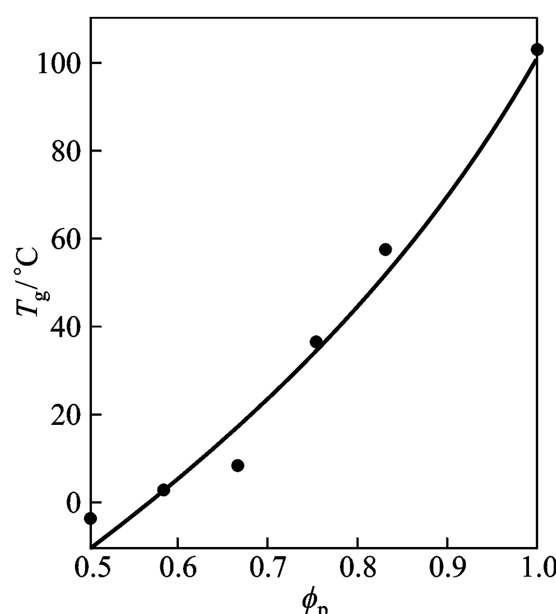


图 6 - 36　聚甲基丙烯酸甲酯 - 苯二甲酸二乙酯体系的 T_g 与 $_p$ 的关系

估算公式：

$$T_g = \ _p T_{gp} + \ _d T_{gd} \tag{6 - 49}$$

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_p}{T_{gp}} + \frac{w_d}{T_{gd}} \tag{6 - 50}$$

混合物的 T_g 也可从热力学出发估算。Couchman 从玻璃化转变前后热容的变化推导 T_g 表达式。考虑到玻璃化转变点熵是连续的，则

$$\Delta S^g(T_g) \qquad S^r(T_g) \tag{6 - 51}$$

上标 g 和 r 分别表示玻璃态和橡胶态。增塑体系的熵变为聚合物组分和增塑剂组分的熵的加和：

$$\Delta S^g = w_p\int_{T_{gp}}^{T}\frac{c_{pp}^g}{T}\mathrm{d}T + w_d\int_{T_{gd}}^{T}\frac{c_{pp}^g}{T}\mathrm{d}T$$

$$\Delta S^r = w_p\int_{T_{gp}}^{T}\frac{c_{pp}^r}{T}\mathrm{d}T + w_d\int_{T_{gd}}^{T}\frac{c_{pp}^r}{T}\mathrm{d}T$$

在 $T=T_g$ 时，以上两式相等，于是有

$$w_p\int_{T_{gp}}^{T}\Delta c_{pp}\mathrm{d}\ln T+w_d\int_{T_{gd}}^{T}\Delta c_{pd}\mathrm{d}\ln T=0 \tag{6-52}$$

式中 $\Delta c_p=c_p^r-c_p^g$，为两种状态下组分的热容之差。若 c_p 同温度无关，则从方程得

$$\ln T_g=\frac{w_p\Delta c_{pp}\ln T_{gp}+w_d\Delta c_{pd}\ln T_{gd}}{w_p\Delta c_{pp}+w_d\Delta c_{pd}} \tag{6-53}$$

图 6-37 是聚碳酸酯/磷酸三甲酚酯体系的 T_g 随增塑剂含量的变化，实验数据与公式(6-53)的理论计算结果相吻合。

各种加和理论处理都预示增塑体系的 T_g 随组成平滑地变化。图 6-35 所示的变化曲线上存在奇异点，这时不能用上述公式描述。

共聚作用的突出特点是改变分子链化学结构，而增塑效应则在于改变聚合物分子间的相互作用。经验指出，共聚作用在降低熔点方面比增塑作用更有效，而增塑作用在降低玻璃化温度方面比共聚作用效果更好。这一规律在塑料设计中十分有用。

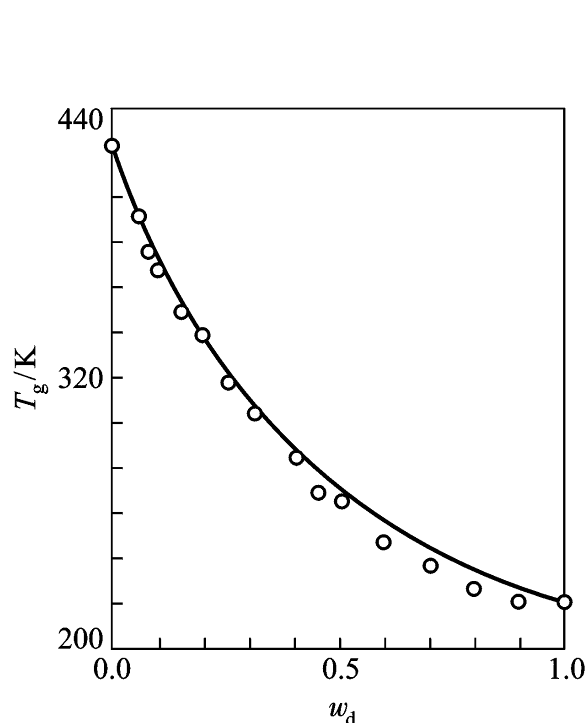


图 6-37　聚碳酸酯-磷酸三甲酚酯体系的 T_g 与 w_d 的关系

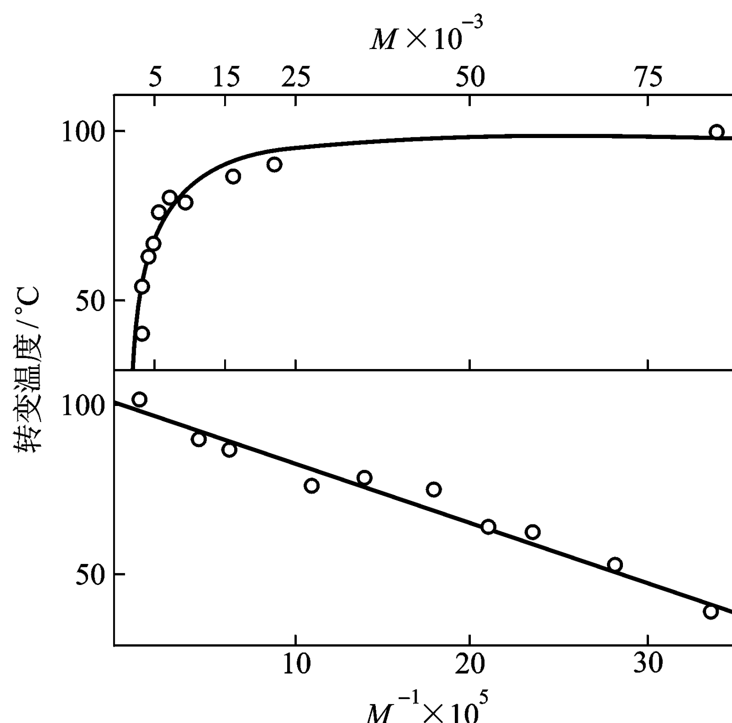


图 6-38　聚苯乙烯的 T_g 同分子量的关系

6.4.3　其他因素对 T_g 的影响

分子量　随分子量的递增，聚合物的 T_g 趋于增高。这种趋势在分子量较低时比较明显，而当分子量增加到一定程度后 T_g 的变化极其缓慢　　　T_g 作图，表明两者呈线性关系。因为链端的活动能力比中间的链段大，或者说，链端比链的中间部分贡献更多的自由体积，分子量的降低使链端的相对含量增加，所以导致 T_g 下降。假设每个链端贡献的超额自由体积为 θ，则分子量为 $\bar{M}_n$ 的聚合物单位体积中超额自由体积为 $2\theta N_A\rho/\bar{M}_n$。根据等自由体积的概念，在 $T=T_g$ 时有

$$\alpha_f T_g(\infty) \quad \alpha_f T_g + \frac{2\theta N_A \rho}{\langle M\rangle_n} \tag{6-54}$$

式中 $T_g(\infty)$

$$T_g = T_g(\infty) - \frac{K}{\langle M\rangle_n} \tag{6-55}$$

称之为 Fox - Flory 方程，其中 $K = 2\theta N_A \rho/ \alpha_f$，是高分子的特征常数。Fox - Flory 方程从理论上说明了 T_g 同数均分子量的关系。就是说，分子量对 T_g 的影响可归结为端基效应。既然如此，端基的种类不同，贡献的超额自由体积可能不一样。因此，即使是同种聚合物，端基的结构不同时 θ 也可能有不同的数值，导致 T_g - $\langle M\rangle_n^{-1}$ 的线性关系的斜率不同。例如由叔丁基过氧化物引发聚合的聚甲基丙烯酸甲酯分级后的测试数据按式 $K = 0.69\times10^5$，而由高分子量样品电子辐射制备的试样的研究结果 $K = 2.95\times10^5$，两者相差四倍以上。外推到 $\langle M\rangle_n \to \infty$ 时，得到 $T_g(\infty)$
度是一样的。

交联　对于交联高分子，其链段运动要受到交联点所连接的其他链段的牵制。因此交联点的存在限制了分子的运动，将使 T_g 升高。表 6 - 6 所列数据反映了二乙烯基苯的交联作用使聚苯乙烯的 T_g 变化情况。交联聚合物的玻璃化温度 T_{gx} 同交联密度 ρ_x 之间符合线性关系

$$T_{gx} = T_g + K_x \rho_x \tag{6-56}$$

式中 T_g 为未交联聚合物的玻璃化温度，K_x 是一特征常数。交联作用同时改变了在交联点处分子链的原化学结构，相当于在该处引入了共聚链节。Nielson 考虑了这种共聚效应，提出了下列公式估算 T_{gx}:

$$T_{gx} = T_{g0} + 3.9\times10^4 / \langle M_c\rangle_n \tag{6-56'}$$

$\langle M_c\rangle_n$ 为交联网链的数均分子量，T_{g0} 表示与交联高分子化学结构相当的线型共聚物的玻璃化温度。

表 6 - 6　二乙烯基苯的交联作用对聚苯乙烯 T_g 的影响

二乙烯基苯/ %	T_g/ ℃	交联点之间的平均链节数	二乙烯基苯/ %	T_g/ ℃	交联点之间的平均链节数
0	87	-	1.0	94.5	92
0.6	89.5	172	1.5	97	58
0.8	92	101			

共混　如果两种聚合物 A 和 B 是相容的，那么它们的共混物是单相态的，表现出介于两种聚合物的 T_g 之间的一个玻璃化温度　T_g 对组成的依赖关系可根据体积、挠曲能或熵的加和原理按无规共聚物和增塑体系类似的方法处理。如果两聚合物是部分相容的，即 A 中溶有少量 B、B 中溶有少量 A 的情况，体系中将存在富 A 相和富 B 相两相，这时表现为两个玻璃化转变，T_g 的数值同均聚物相比要向彼此靠拢的方向移动。不相容的共混体系则表现出两种组分各自的玻璃化转变温度。这种现象提供了用玻璃化温度评价共混体系相容性的基础。当然，玻璃化转变对应于较大尺寸的链段运动的激发与冻结，在表征溶混程度方面尚嫌粗糙。尽管如此，目前 T_g 法仍不失为一种人们乐意采用的研究共混聚合物体系相容性的有用工具。

外力作用　单方向的外力作用对链段运动有推动作用，使 T_g 降低。Boyer 提出 T_g 随张力 f

的增加呈线性下降:

$$T_g = A - Bf \tag{6-57}$$

式中 A, B 为同材料结构有关的常数。硫化橡胶体系的实验结果证实了这一结论

围压力的增加使自由体积减少，因而使 T_g 升高。图 6 - 41 表明 T_g 随围压力 p 的增加而呈线性上升，与自由体积理论和二级相转变理论的预言一致。

实验速率　T_g 与实验时间标尺的关系前节已做了讨论。提高变温速率或动态实验频率将使 T_g 升高。T_g 同测量时间的关系可借助于 WLF 方程 (6 - 11) 作出分析。因黏度的比值等同于松弛时间的比值

观察时间时的临界状态，所以，如果于观察时间 t 和 t_s 时，对应的转变温度为 T_g 和 T_{gs}，则有

$$\lg \frac{t}{t_s} = \frac{-C_1(T_g - T_{gs})}{C_2 + T_g - T_{gs}} \tag{6-58}$$

解出 T_g 得

$$T_g = T_{gs} + \frac{C_2 \lg(t_s/t)}{C_1 - \lg(t_s/t)} \tag{6-59}$$

上式表明当 $t < t_s$，即缩短测试时间或提高实验频率时，$T_g > T_{gs}$。T_g 随实验测试速率而变化的规律的实用意义在于选择材料时要考虑外场的作用时间与变化频率。例如，以弹性体作为减振材料，如果振动频率非常大，可使材料丧失弹性，影响减振效果。

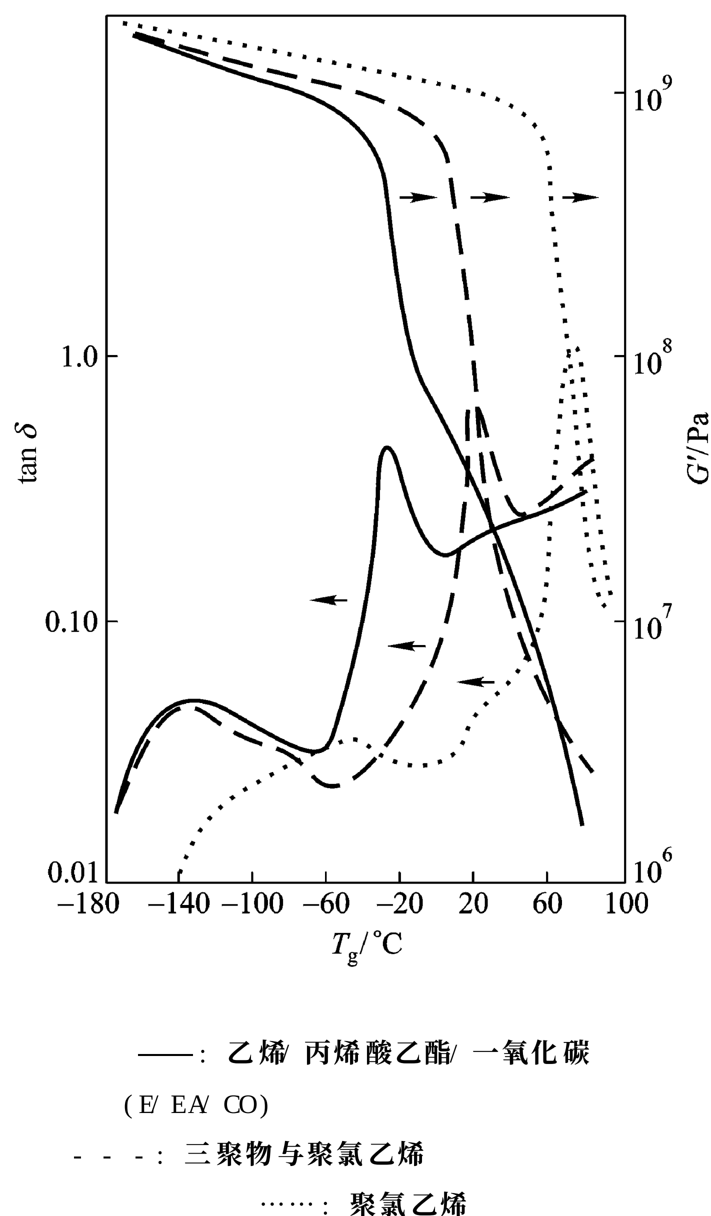


图 6 - 39　力学损耗和剪切模量与温度关系图

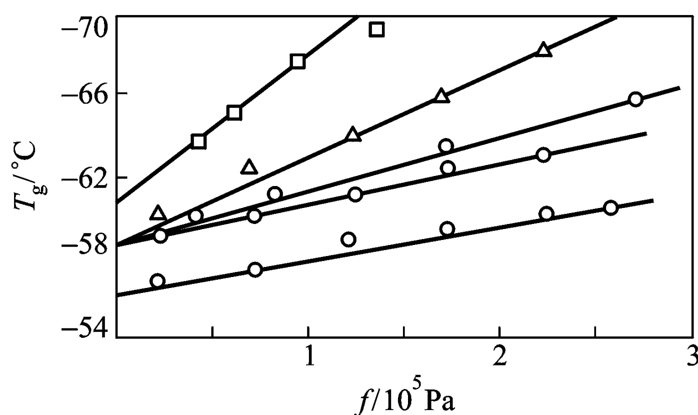


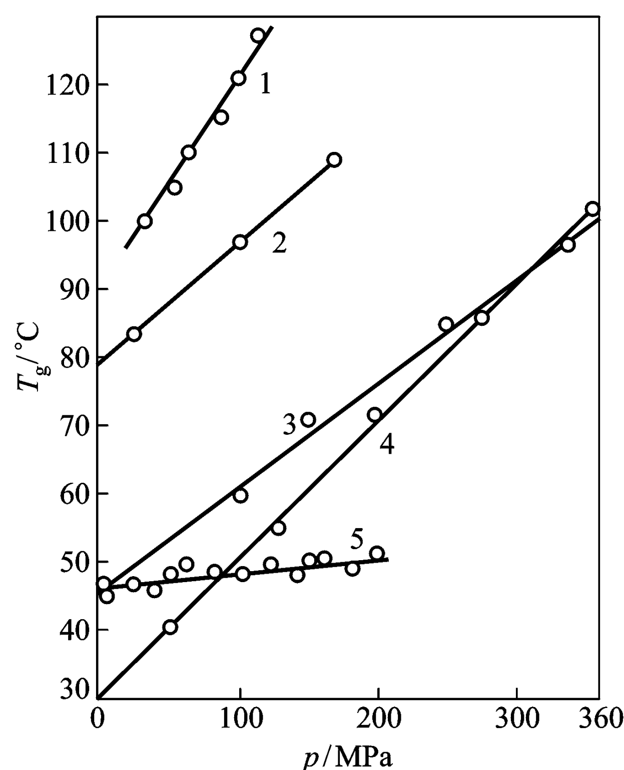
图 6 - 40　硫化橡胶的 T_g 与外力的关系

玻璃化转变温度与次级松弛温度具有不同的时间依赖性。前者由 WLF 方程描述，而后者一般符合 Eyring 关系。可利用这种性质对松弛机理做出判别。图 6 - 42 所示聚异丁烯的 α 转变与 β 转变温度的倒数同实验频率的对数的关系。α 转变呈非线性变化，对应于玻璃化转变，β 松弛呈线性变化，是次级松弛所引起的。

6.4.4　T_f 的影响因素

化学结构　聚合物的化学结构的差异在其流动温度上可得到反映。化学结构决定了分子链柔性和分子间的相互作用，因而决定了分子运动的受阻情况。如果聚合物主链引入刚性基团，或者在侧旁引入较大体积的刚性侧基，都将使聚合物的柔顺性变差，相应的聚合物通常有较高

的黏流温度。分子链上的极性基团之间有强烈的相互作用，一方面增高了分子内旋转位垒，另一方面增加了分子间作用力，两者都束缚分子的运动，因此聚合物的极性越大，其流动温度越高。反之，链柔性好，极性小的聚合物一般黏流温度都比较低。例如，聚砜、聚碳酸酯、聚苯醚、聚氯乙烯以及聚丙烯腈等刚性较大或极性较大的高分子的黏流温度都很高，而聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯的黏流温度都比较低。



1：聚苯乙烯；2：酚酞；
3：酚醛树脂；4：松香；5：水杨苷

图6-41　玻璃化温度对压力关系图

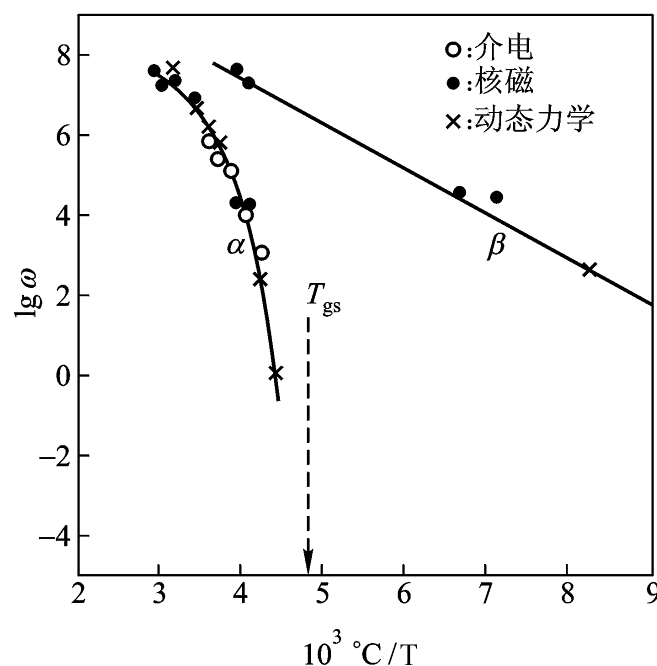
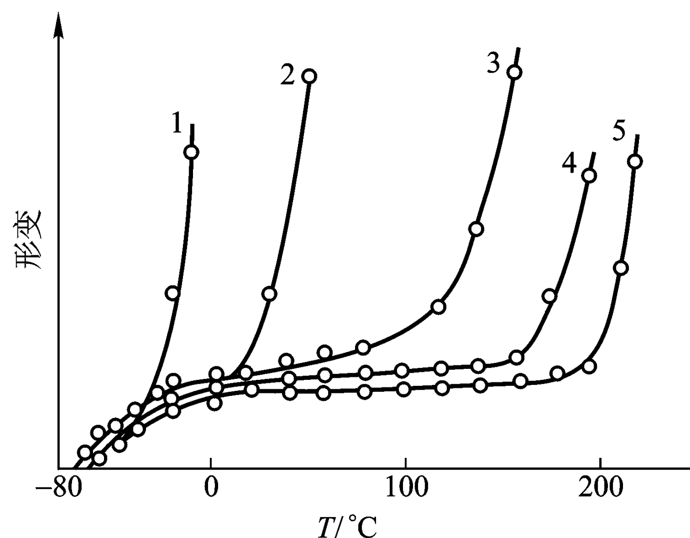


图6-42　聚异丁烯的α，β松弛的频率-温度关系

分子量　分子量的大小对黏流转变温度的影响要比对玻璃化转变温度的影响显著得多。分子量对玻璃化温度的影响归结为链端效应，只有在链端含量相对多时，即分子量比较低时才能显示出来它的作用。分子量增高到一定程度后链端的权重几乎小到可忽略的程度，$T_g \approx T_g(\infty)$ 流动温度是整个高分子链相对于其他链发生位移的临界温度，而整链的运动要靠所有链段的协同运动来完成。分子量越大，为实现流动运动所需要协同运动的链段数就越多，运动过程所需要克服的摩擦阻力也就越大，黏流温度将随之上升。对于结晶性高分子，当分子量足够大时，流动温度可超过其熔点。这时结晶熔融后聚合物进入高弹态，需进一步升温致 T_f，样品才能流动。随聚合物分子量的降低，为实现流动所需协同运动的链段数将逐渐减少，黏流温度随之下降。当分子量降低到整个分子的尺寸与玻璃化转变所对应的链段运动尺寸相当时，T_f 将下降到与 T_g 同一数值；此时聚合物不出现高弹态，玻璃化转变后直接进入黏流态。图



聚合度：曲线1：102，曲线2：200，
曲线3：10 400，曲线4：28 600，曲线5：62 500

图6-43　不同聚合度聚异丁烯的温度形变曲线

6 - 43是聚异丁烯的 T_f 同聚合度的关系，可明显看到 T_f 显著地依赖于分子量。高弹态的温度范围随分子量的增加而变宽。需要指出的是，聚合物的分子量具有多分散性，所以实际上聚合物材料往往没有明晰的黏流温度，而是有一个较宽温度范围的软化区域，在此区域内均可观察到流动行为。

外力 分子的热运动方向并没有选择性，在各个方向上机会均等，而流动需要在一维或二维方向上分子择优运动，这就需要在一定方向上施加作用力进行“导向”。这种作用力可以来自于重力，也可以来自于外加力，后者在高分子加工中更为重要。吹塑、挤出、注射等加工过程都是在外力作用下使高分子熔体流动以达到预期的形变的过程。选择适当大小的外力和作用时间是很有实际意义的。增大外力和延长外力作用时间都有利于分子在外力方向运动，因此可使 T_f 降低。一些 T_f 较高的聚合物，在加工中通常采用较大的压力。

高分子的成型加工要求材料发生永久形变，即分子链与链之间发生相对移动。黏流温度是分子链开始运动时的临界温度，因此是成型加工温度的下限。高分子加工实际上是在 T_f 以上的温度下进行的。温度过高将引起聚合物的热分解，热分解温度是成型加工温度的上限。高分子的加工温度要在黏流温度

利。

第五节 高分子的流动性质

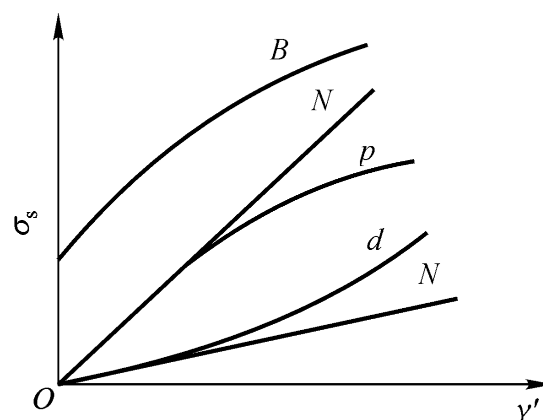
高分子在 T_f 以上将发生流动运动，形变随时间发展。热塑性塑料和合成纤维的加工过程一般需要加热塑化、流动成型和冷却硬化三个步骤来完成。流动成型是高分子加工的重要环节。由于高分子的线链型结构的特点，使之在流动中表现出非牛顿流体的行为和突出的弹性效应。高分子流动性质的研究是高分子流变学的一项重要内容，其意义在于为高分子材料的加工工艺设计提供依据。

6.5.1 流动曲线与熔体黏度

液体在层流情况下，层与层之间产生摩擦，片层受到剪切作用，切应变速率等于层间的速度梯度，欲维持一定的速度梯度需要一定的切应力。切应力与切变速率的关系曲线称为流动曲线。牛顿液体的切应力正比于切变速率，其比例系数称为切黏度，以 η 表示，它是液体黏滞阻力大小的量度。以 σ_s 和 $\gamma' = d\gamma/dt$ 分别表示切应力和切变速率，则有

$$\sigma_s = \eta\gamma' \qquad (6-60)$$

称之为牛顿流动定律。牛顿液体是最基本的液体，小分子物质的流动一般属于这种类型。但高分子熔体、高分子浓溶液等许多液体不完全服从牛顿流动定律，这类液体通称为非牛顿液体。图 6 - 44 是各类液体的流动曲线。牛顿液体为一斜率为 η 截距为 0 的直线。非牛顿液体根据曲线的凸凹性可概括为切力变稀流体(下凹) 切力增稠液体(上凹) 宾汉流体或塑性流体(截距大于 0)



N 为牛顿流体；p 为假塑性流体；d 为膨胀性流体；B 为宾汉流体

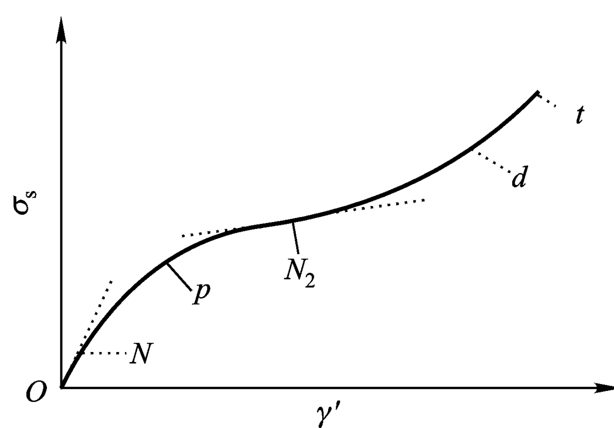
图 6 - 44 各种流体的流动曲线

塑性流体在临界切应力 σ_Y 以下不产生永久形变，相当于胡克固体，在 $\sigma > \sigma_Y$ 以后则呈现流动状态。泥浆、牙膏、油脂等体系的流动常表现出这种行为。切力变稀流体也称为假塑性流体，其摩擦阻力随切变速度的增加而减小，造成切应力低于由牛顿流动定律计算的数值。高分子熔体和浓溶液大都属于假塑性流体。切力增稠流体亦称为胀流体，摩擦阻力随切变速率的提高而增大。在某些分散体系中，如聚合物乳液、悬浮体系和聚合物熔体/填料体系中有时可观察到这种现象。

R.S.Lenk 仔细考察了各种流动现象，认为各类流动曲线可叠加为一条连续的普适流动曲线

流区的流动。γ'增至 t 点，出现湍流，流体破裂。不同的流动体系在各流动区域可有不同的切变速率范围。在极端情况下，切变速率范围可退化为零，即不发生相应的流动现象。例如，某液体开始表现为牛顿液体，切应力随切变速率线性增加，当切变速率增加到某一数值后，又出现胀流型流动，即出现 N（或 N_2）　d 区的流动，则可理解为普适流动曲线的 N_2（或 N）和 p 区的切变速率范围退化为零的情况。

高分子熔体或溶液在很低的切变速度下可表现为牛顿液体的流动行为，切变速率增加到一定数值则出现切力变稀现象。这种变化一般用分子链的取向与缠结效应来解释。高分子链彼此纠缠或范德华力的作用，形成了一系列物理交联点。由于高分子的热运动，这些物理交联点不断地解体并不断地形成，位置不断变化。平均起来看，高分子熔体可看作为一个物理交联网络，因为交联点不断变化，故形象地称之为“瞬变网络”。这种瞬变网络显然要受到剪切作用的影响。在剪切场中，网链可发生取向，缠结点可被破坏。在低切变速率区，被剪切破坏的物理交联点来得及重建，因而表现出牛顿流体的行为。切变速率增加到一定程度后，物理交联点的剪切破坏速率大于重建速率，使摩擦阻力减小，流体出现剪切变稀现象。若进一步增加切变速率，使物理交联作用达到最大程度的破坏，摩擦阻力将降到最小数值。可以推测，此时切应力又将随切变速率的增加线性增加，出现第二牛顿区。图 6-46给出了硝化纤维素的乙酸丁酯溶液的流动曲线。从中可明显地看到上述变化规律。通常在实验中，高剪切速度下聚合物熔体产生大量的热不能及时散失，使熔体温度升高，流动行为发生改变。另一方面，流动稳定性在高剪切速率下也易遭到破坏，出现湍流。因此，常常不能看到高分子熔体的第二牛顿区的流动行为。



N 为第一牛顿区；p 为假塑性区；N_2 为第二牛顿区；d 为膨胀性区；t 以上为湍流区

图 6-45　普适流动曲线

为了描述流体的非牛顿性，常用幂律公式表示 σ_s 和 γ'之间的关系：

$$\sigma_s = K\gamma' \tag{6-61}$$

式中 K 为一常数，n 称为非牛顿指数，表示流体偏离牛顿流体行为的程度。对于牛顿流体，$n = 1$，切力变稀流体 $n < 1$，胀流体 $n > 1$。显然，在很宽的切变速率范围内，n 并不是常数，具有切变速率依赖性。表 6-7 列出了几种聚合物熔体的非牛顿指数 n 随剪切速率的变化。在实际工作中，如果切变速率的变化范围较小，n 可近似看成常数，由 lg σ_s 对 lg γ'作图确定。

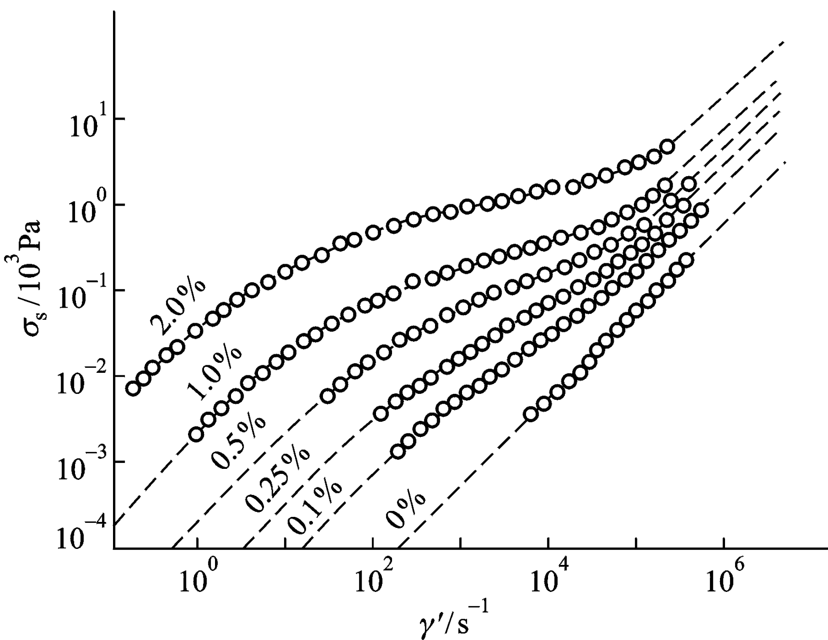


图 6 - 46　20 ℃时硝化纤维素的乙酸丁酯溶液的流动曲线

表 6 - 7　几种聚合物熔体的非牛顿性指数 n 值与剪切速率的关系

聚合物 / γ'/s^{-1}	聚甲基丙烯酸甲酯 (230 ℃)	共聚甲醛 (200 ℃)	聚酰胺 - 66 (285 ℃)	乙烯 - 丙烯共聚物 (230 ℃)	低密度聚乙烯 (170 ℃)	未增塑聚氯乙烯 (150 ℃)
10^{-1}	-	-	-	0.93	0.70	-
1	1.00	1.00	-	0.66	0.44	-
10	0.82	1.00	0.96	0.46	0.32	0.62
10^2	0.46	0.80	0.91	0.34	0.26	0.55
10^3	0.22	0.42	0.71	0.19	-	0.47
10^4	0.18	0.18	0.40	0.15	-	-
10^5	-	-	0.28	-	-	-

高分子熔体黏度可由其流动曲线确定。当 γ'很小或把 γ'外推到无限小时液体具有牛顿性，因此由流动曲线的初始斜率可得到牛顿黏度，它是把 γ'外推到零得到的，称之为零切黏度，以 η_0 表示。

$$\eta_0 = \left.\frac{d\sigma_s}{d\gamma'}\right|_{\gamma'=0} \tag{6 - 62}$$

在一定切变速率下的黏度有两种定义方法　　表观黏度，它定义为给定的切变速率在流动曲线上对应点与原点连线的斜率，以 η_a 表示，即

$$\eta_a = \sigma_s/\gamma' \tag{6 - 63}$$

由式

$$\eta_a = K\gamma'^{n-1} \tag{6 - 64}$$

不同的流动行为，有不同的流动曲线　　η_a 同切变速率的关系　　γ'点的切线斜率可定义另一种黏度，称为微分黏度或稠度，以 η_c 表示。

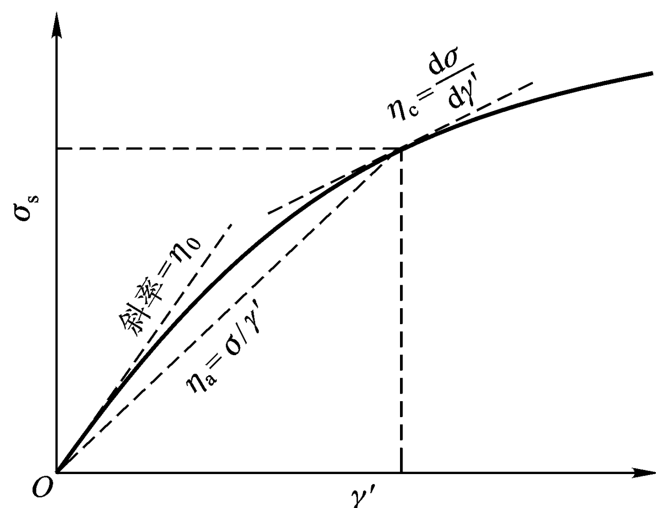
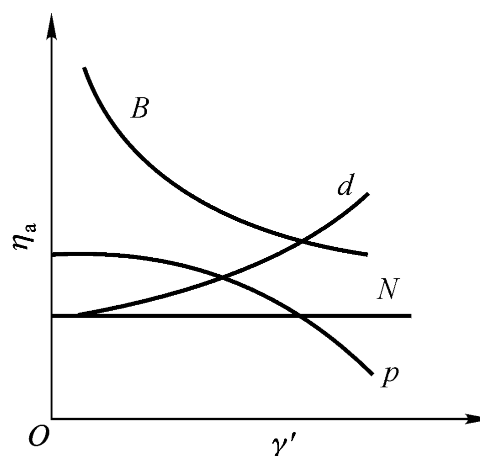


图 6 - 47　从切应力 - 切变速率的关系曲线中确定黏度



N 为牛顿流体；p 为假塑性流体；d 为膨胀性流体；B 为宾汉流体

图 6 - 48　各种流体的表观黏度与剪切速率的关系

$$\eta_c = \frac{d\sigma_s}{d\gamma'}\bigg|_{\gamma'} \qquad (6-65)$$

从图 6 - 47 可以看到，对于切力变稀流体，恒有 $\eta_0 > \eta_a > \eta_c$。

高分子熔体或溶液的切应力和切应变速率的变化范围很宽，可有几个数量级。因此常将流动曲线用双对数坐标图表示。对于牛顿流体

$$\lg \sigma_s = \lg \eta + \lg \gamma' \qquad (6-66)$$

对数图是斜率为 1 的直线，在 $\lg \gamma' = 0$ 的直线上的截距为 $\lg \eta_0$ (图 6 - 49)　　σ_s 同 $\lg \gamma'$不具线性关系。按表观黏度的定义，非牛顿流体的流动曲线仍可由式 66)

度 η_a。切变速度为 γ'时的表观黏度可由以下方法确定：过曲线上横坐标为 $\lg \gamma'$的一点划一条斜率为 1 的直线，该直线在$\lg \gamma' = 0$ 的直线上的截距即为 $\lg \eta_a$。因此可在以双对数图表示的流动曲线上通过一组斜率为 1 的平行线确定相应的切变速度下流体的表观黏度。图 6 - 50 是几种聚合物试样的流动曲线实例。斜率为 1 的一组平行直线对应于不同的表观黏度值，已在图上标出。分子量较低的聚二甲基硅氧烷具有牛顿流体行为

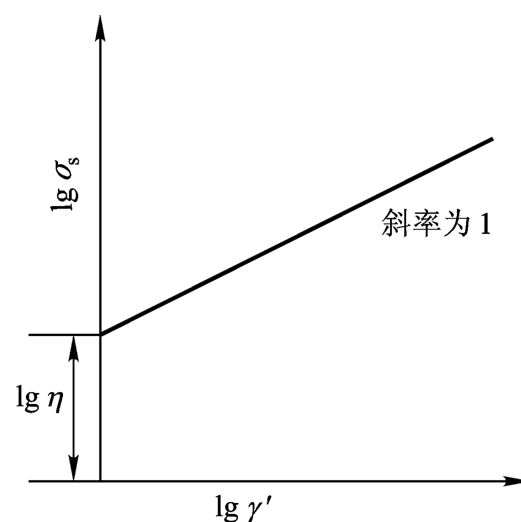
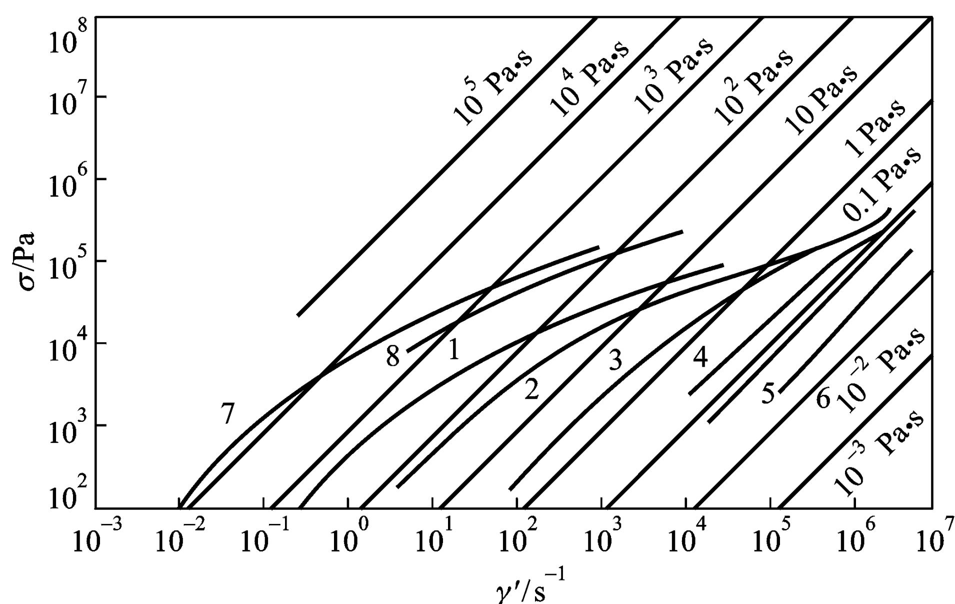


图 6 - 49　牛顿流体的 $\lg \sigma_切$ - $\lg \gamma$ 图

除了黏度外，工程上还常用熔融指数作为表征高分子流体的流动性质的参数。熔融指数定义为在一定负荷下，十分钟内从规定长径比的毛细管中流出聚合物熔体的质量

种，统一规定了若干温度与负荷条件，以便在相同条件下比较测试结果。一般仪器的载荷为 2.16 kg，从毛细管直径可算出切应力为 0.2 MPa，剪切速率约为 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ s 范围，因此熔融指数反映的是低切变速率区的流体淌度。熔融指数作为评价聚合物流动性好坏的指标已在工业上被广泛采用。在实际工作中可根据熔融指数来选择加工条件，或根据加工方法选择熔融指数不同的产品牌号。一般来说，注射成型所用的聚合物的熔融指数较高，挤出成型用的聚合物的



1—6：聚二甲基硅氧烷，35 ℃

$\overline{M}_\eta$ 1：160 000；2：84 000；3：31 000；4：14 500；5：5 400；6：2 400；

7：聚苯乙烯，$\overline{M}_w$ = 266 000，$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ = 3

8：高密度聚乙烯，熔体流动指数 = 2

图 6 - 50 聚合物熔体的流动曲线

融熔指数较低，吹塑成型的介于两者之间。

6.5.2 加工条件对切黏度的影响

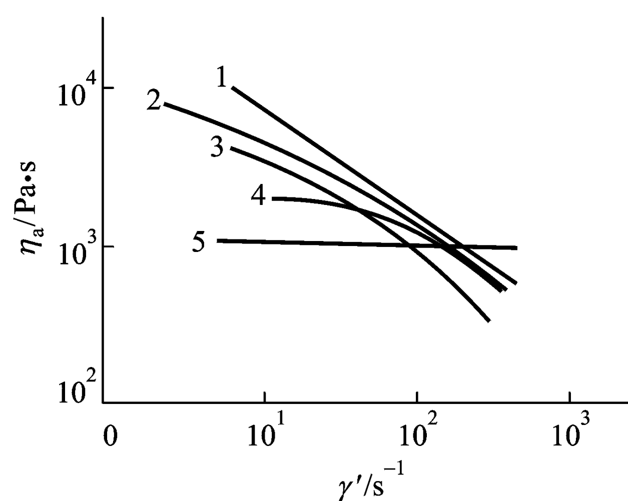
1. 切变速率与切应力

已经指出，高分子熔体随切变速率的增加可依次出现第一牛顿区、剪切变稀区和第二牛顿区的流动行为。黏度开始为常数 η_0，在变稀区逐渐下降，最后可变为另一较低黏度 η_∞（第二牛顿区的切黏度）lg η - lg γ′图中将呈现一条反 S 形变化的曲线。

根据幂律公式，黏度 η_a 同切变速率的关系可由方程

$$\lg \eta_a = \lg K + (n - 1) \lg \gamma' \qquad (6 - 67)$$

在一定的切为速率范围内，如果非牛顿指数 n 为常数，则 lg η_a 同 lg γ′呈线性关系，γ′的变化范围很宽时，n 不为常数，需要知道 n 同 γ′的关系，才能定量地求得 η_a。图 6 - 51 是几种聚合物的 η_a 对 γ′的双对数图。可以看到，不同的聚合物 n 的变化各不相同。氯化聚醚的 lg η_a 随 lg γ′线性下降，聚碳酸酯则接近牛顿流体。其他三种聚合物呈曲线形式下降。从切变速率对黏度的影响大小来看，柔性高分子的链段容易取向，η_a 对随 γ′的增加下降幅度较大，而醋酸纤维和聚碳酸酯等刚性较大的聚合物，η_a 的下降幅度较小。



1：氯化聚醚

3：聚苯乙烯

5：聚碳酸酯

图 6 - 51 剪切速率对聚合物熔体黏度的影响

Cross 提出了一个经验方程以描述熔体黏度从 η_0 到 η_∞ 的变化过程，表达式为

$$\eta_a = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \Omega\gamma'^m} \tag{6-68}$$

式中 η_0 和 η_∞ 分别为零切黏度和第二牛顿黏度，Ω 和 m 为聚合物的特征常数。对于大多数聚合物，m 一般在 2/3 到 1.0 之间。η_∞ 一般难以通过实验获得，通常把它作为一个任意常数。图 6-52 给出了 Cross 方程预期的相对黏度对切变速率的依赖关系，定性反映了聚合物熔体黏度的变化规律。

切应力对聚合物熔体黏度的影响与切变速率的影响类似，增加切应力使分子链易于取向和解缠结，使黏度下降。图 6-53 给出了几种聚合物试样的表观黏度的对数与切应力对数的关系。黏度的下降程度同聚合物链结构有关。通常链柔性较好的聚合物黏度对切应力的敏感性较大；而柔性较差或分子量较低的聚合物的黏度对切应力的敏感性较小。

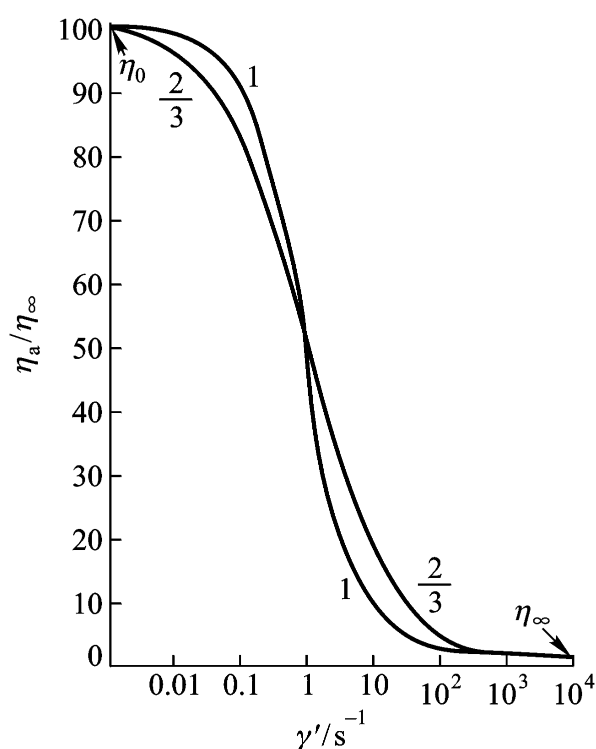
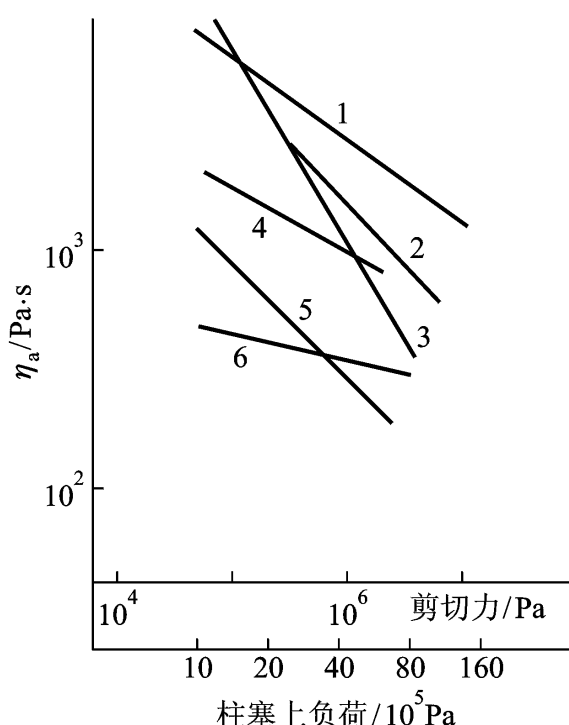


图 6-52　Cross 方程所表示的表观黏度比 η_a/η_∞ 对切变速率的依赖关系

($\eta_0/\eta_\infty = 101, \Omega = 1$, m 分别为 2/3 和 1)



1：聚碳酸酯

4：聚甲基丙烯酸甲酯

图 6-53　表观黏度和切应力的关系

2. 温度

温度的升高使链段运动的能力增加，因而使高分子熔体黏度降低。当高分子熔体的温度远高于其玻璃化温度时

$$\eta = A\exp(\Delta E_\eta / RT) \tag{6-69}$$

这里 A 是给定切应力下聚合物的特征常数，ΔE_η 为流动活化能。上式取对数有

$$\ln \eta = \ln A + \frac{\Delta E_\eta}{RT} \tag{6-70}$$

可见流动活化能可由 $\ln \eta$ 对 T^{-1} 作图的斜率求出。图 6-54 是一些聚合物的表观黏度同温度的倒数的关系。流动活化能

这类聚合物的流动性。表 6-8 中列出了若干聚合物的流动活化能的数值。从表 6-8 和图

6 - 54中可以看到，刚性较大或分子间作用力较大的聚合物一般具有较高的活化能，而链柔性较好的聚合物的活化能较小。后一种情况下，提高温度并不能使黏度有可观的下降。

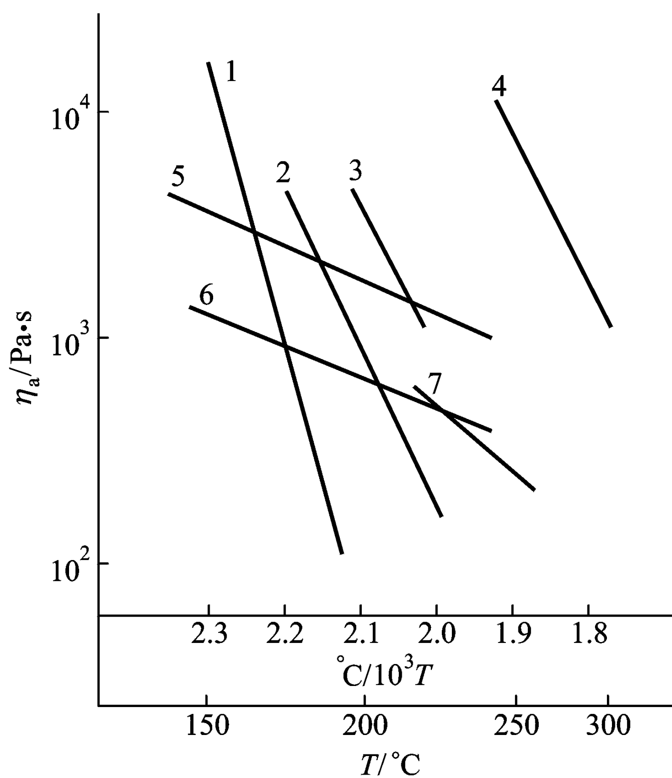
表 6 - 8 一些聚合物的流动活化能

聚合物	$\frac{\Delta E_\eta}{kJ \cdot mol^{-1}}$	聚合物	$\frac{\Delta E_\eta}{kJ \cdot mol^{-1}}$
聚二甲基硅氧烷	16.7	聚醋酸乙烯酯	250
高密度聚乙烯	26.3～29.2	聚 1 - 丁烯	49.6
低密度聚乙烯	48.8	聚乙烯醇缩丁醛	108.3
聚丙烯	37.5～41.7	聚酰胺	63.9
聚丁二烯	19.6～33.3	聚对苯二甲酸乙二酯	79.2
天然橡胶	33.3～39.7	聚碳酸酯	108.3～125
聚异丁烯	50～62.5	苯乙烯 - 丙烯腈共聚物	104.2～125
聚苯乙烯	94.6～104.2	ABS	108.3
聚 a - 甲基苯乙烯	133.3	ABS	100
聚氯乙烯	147～168	ABS	87.5
增塑聚氯乙烯	210～315	纤维素醋酸酯	293.3

温度在 T_g 至大约 $T_g + 100$ ℃的范围内时，高分子的黏度与温度的关系通常不符合 Andrade 方程 (6 - 69)。Doolitte 提出了半经验公式
黏度同自由体积的关系，在此基础上可导出更适用于描述这一温度区间的黏度 - 温度关系——WLF 方程。以温度为 T_s 时的黏度 η (T_s)
度为 T 时的黏度η T)可表示为

$$\lg \eta(T) \quad \eta \quad T_s) - \frac{C_1 (T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)}$$

图 6 - 55 为分子量较低的聚甲基丙烯酸甲酯
$\bar{M}_n = 1\ 420$，$\langle \bar{M} \rangle_w = 1\ 870$)
度随温度的变化。图中曲线为 WLF 方程计算结果，同实验数符合得很好。一般认为聚合物在玻璃态是等黏度状态，η (T_g) 12 Pa·s，因此以 T_g 为参考温度，采用普适常数 C_1^g 和 C_2^g 可由 WLF 方程对各种聚合物在 T_g 至 $T_g + 100$ ℃左右的黏度做出估算。



1：醋酸纤维；2：聚苯乙烯；3：有机玻璃；
4：聚碳酸酯；5：聚乙烯；6：聚甲醛；7：尼龙

图 6 - 54 温度对聚合物黏度的影响

黏度与温度的关系在高温区域由 Andrade 方程描述，而在较低温度的区域用 WLF 方程描述。这一现象可以这样解释：高分子的运动一方面需要足够高的能量，另一方面需要有充足大的空间。在较高温度下，聚合物熔体中自由体积较大，链运动主要取决于能量因素，符合一般速率过程的 Andrade
因素对链运动起主要作用，用 WLF 方程更合适。这时表观流动活化能不再是恒定数值，而是

温度的函数。

根据 Andrade 方程，温度从 T_0 变为 T 时，对数黏度的增量为

$$\ln \eta(T) - \ln \eta(T_0) = \frac{\Delta E_\eta}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$$

由此得

$$\Delta E_\eta = R\frac{\Delta \ln \eta}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} \tag{6-71}$$

推广到 ΔE_η 同温度有关的情况，当温度变化很小时有

$$\Delta E_\eta = R\frac{\mathrm{d}\ln \eta}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)} = -RT^2\frac{\mathrm{d}\ln \eta}{\mathrm{d}T} \tag{6-72}$$

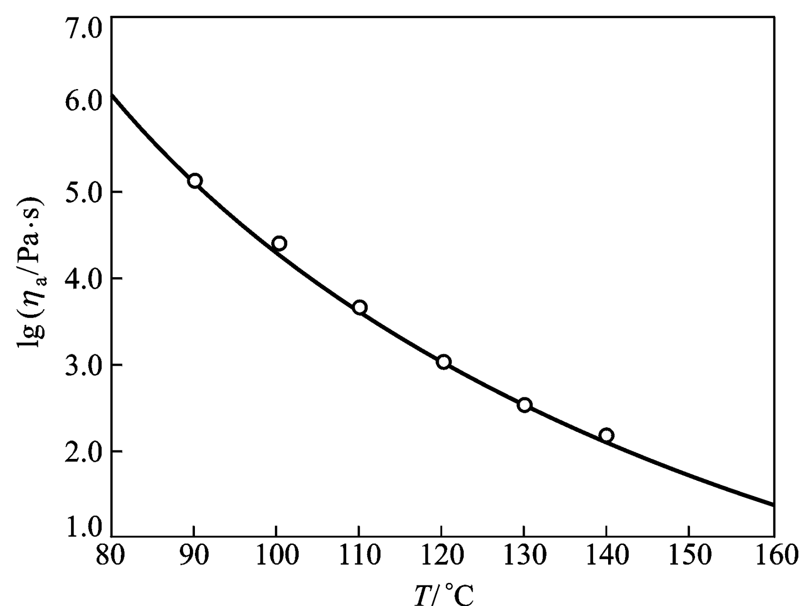


图 6 - 55　PMMA 的黏度温度关系

（实线为 WLF 方程的计算结果；T_s = 120 ℃，C_1 = 6.02，C_2 = 113.3）

就是说，在温度为 T 时的表观流动活化能可由 ln η - T 曲线在相应点的切线斜率求得。将 WLF 方程代入上式，得到 WLF 流体的表现活化能同温度有如下关系

$$\Delta E_\eta = \frac{2.303RT^2C_1C_2}{(C_2 + T - T_s)^2} \tag{6-73}$$

图 6 - 56 是窄分布聚苯乙烯（$M = 5.7\times10^5$）据 ln η - T 关系曲线由式　T_g = 105 ℃作为参考温度，取 C_1^g = 13.44，C_2^g = 43.77 由方程　T_g + 100 ℃很多时，仍可用 WLF方程处理。

3. 压力

聚合物熔体是可压缩液体，其体积模量约为 10^9 Pa。在聚合物加工过程中，可受到相当高的流体静压力，从而导致体积收缩、自由体积减少。这种效应增加了高分子链之间的相互作用，加大了分子运动的阻力，表现为熔体黏度升高。考虑到自由体积的变化，有人提出要对 Andrade 方程做以下改正：

$$\eta = A\exp\left(\frac{\Delta E_\eta}{RT} + \frac{CV_0}{V_f}\right) \tag{6-74}$$

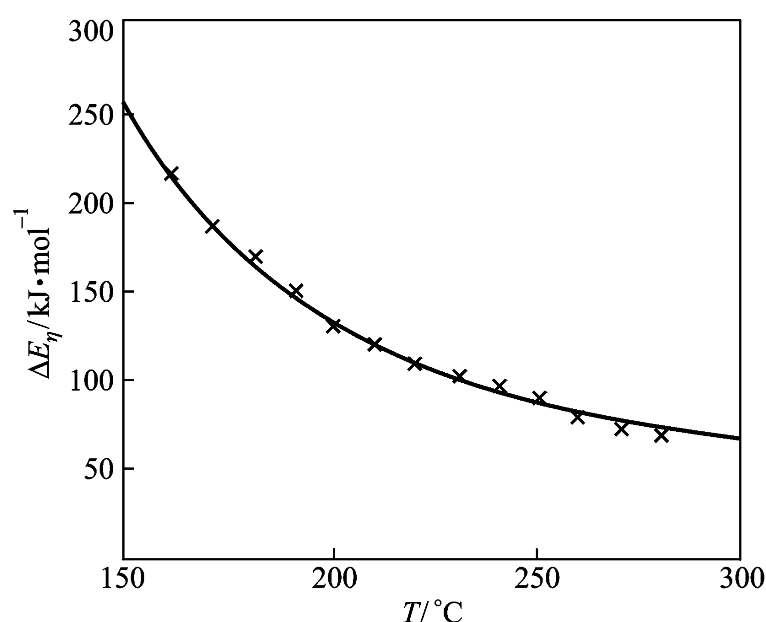
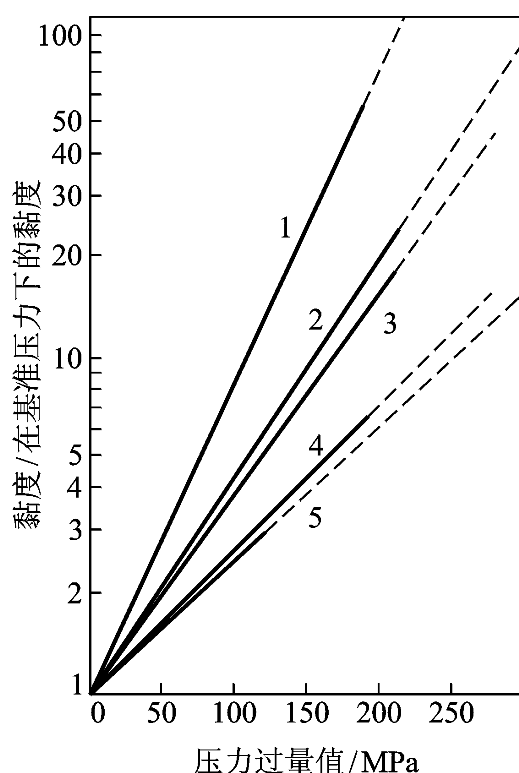


图 6 - 56　聚苯乙烯的流动活化能同温度的关系

式中 C 是一常数，一般在 0.5～1.0 之间，V_0 为聚合物的紧密堆积体积，V_f 是自由体积。压力增加使自由体积减小，引起黏度呈指数形式上升。

关于压力对聚合物的熔体黏度的影响的数据还不很多。已有的数据表明，对数黏度同压力近似呈线性关系。图 6 - 57 给出几种聚合物的相对黏度的对数随压力增量的变化，由不同聚合物得到一组过原点的直线。



1：丙烯酸类聚合物；2：聚丙烯；
3：低密度聚乙烯；4：尼龙 - 66；
5：缩醛类共聚物

图 6 - 57　聚合物相对黏度的压力依赖性

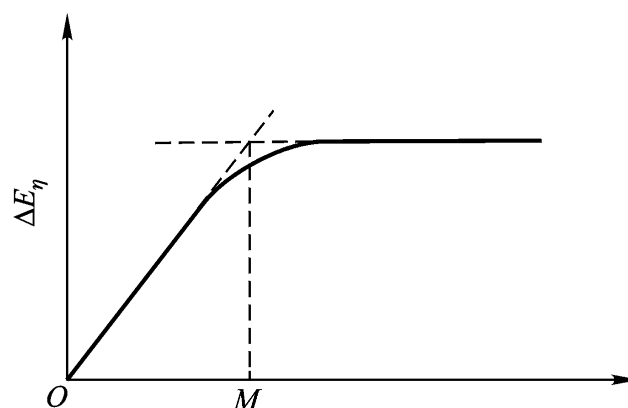


图 6 - 58　流动活化能与分子量的关系

6.5.3　结构因素对切黏度的影响

1. 分子量

分子量的大小影响到分子链运动的难易，因此对聚合物的熔体黏度影响很大。由一组分子量不同的聚合物试样的熔体黏度与温度的关系可求出流动活化能对分子量的依赖性。实验发现，当分子量较低时，流动活化能随分子量的增大而增高，到某一临界分子量后，活化能基本为一常数

而增高，低分子量聚合物的流动活化能变化符合这一规则。高分子量聚合物的流动活化能同分子量无关，表明这时分子流动单元的尺寸不变。就是说，高分子的整链运动是通过相当于临界分子量尺寸的各个链段的相继运动来完成的。链段长度即临界分子量的长度，约含几十个主链原子。

虽然分子量较大时流动活化能同分子量无关，但是熔体黏度随分子量的增加而持续增加。这是因为分子量越大，完成整链运动所需的流动单元数就越多，摩擦阻力也就越大。表 6 - 9 列出了不同分子量的高压聚乙烯的熔体黏度和熔融指数。在分子量增加不到三倍情况下，其表观黏度和熔融指数分别上升和下降了四五个数量级。可见聚合物分子量对其流变行为的影响是不容忽视的。

目前，已提出了几种理论公式或经验公式描述高分子熔体黏度同分子量的关系。这里介绍颇有影响的 Bueche 理论的基本思想。当聚合物的分子量 M 小于某一临界分子量 M_c 时，熔体中不足以形成分子链之间的缠结，这时熔体黏度同稀溶液的黏度的变化规律类似，只需把溶剂同聚合物线团之间的摩擦作用换成高分子链与链之间的摩擦作用。按照自由穿流模型，熔体的

零切黏度 η_0 正比于分子的运动单元数和每个主链原子的平均摩擦系数。Bueche 的计算结果为

$$\eta_0 = \frac{N_A \langle S^2 \rangle_0}{6 M v_2} Z \xi_a \quad (M < M_c) \tag{6 - 75}$$

式中 N_A 为阿伏伽德罗常数，$\langle S^2 \rangle_0$ 为无忧状态下分子链的均方回转半径，v_2 表示聚合物的比容，Z 为每个高分子链的主链原子数，ξ_a 为每个主链原子的平均摩擦系数。严格地讲，ξ_a 是分子量的函数，因为分子量越低，端基越多，提供了较多的超额自由体积，平均起来看使 ξ_a 下降。当分子量增加到一定数值后　　　　M_c)　　　　ξ_a 趋近于一个只同温度和聚合物种类有关的常数。这时理论预期零切黏度同 Z 的一次方即分子量的一次方成正比。

表 6 - 9　高压聚乙烯的熔体黏度、熔融指数与分子量的关系

$\overline{M}_n \times 10^{-4}$	表观黏度/ Pa·s	熔融指数/ g	$\overline{M}_n \times 10^{-4}$	表观黏度/ Pa·s	熔融指数/ g
1.9	4.5×10^{1}	170	3.2	4.2×10^{3}	1.8
2.1	1.1×10^{2}	70	4.8	3.0×10^{4}	0.25
2.4	3.6×10^{2}	21	5.3	1.5×10^{6}	0.005
2.8	1.2×10^{3}	6.4			

当聚合物的分子量超过临界分子量 M_c 之后，高分子链之间将产生缠结作用。因此，把 M_c 称为临界缠结分子量。实验表明，它要大于活化能趋于不变量时所对应的链段分子量。因为有缠结作用，要考虑另外两种摩擦阻力：一是分子链运动时要牵扯到与之缠结的其他分子链；二是分子运动要受到缠结作用导致的瞬变网络制约，只能采取网络所规定的迂回曲折的路线运动。因此，在缠结网络中分子运动的摩擦系数将从 ξ_a 增加到 $\Gamma'\Gamma''\xi_a$，其中 Γ'和 Γ''分别为上述两种效应的贡献。Bueche 通过复杂的分析得到

$$\Gamma'\Gamma'' \approx (Z/Z_c)^{2.5} \tag{6 - 76}$$

式中 Z_c 是与临界缠结分子量对应的主链原子数。结合式　　　　$M > M_c$ 时零切黏度由下式计算：

$$\eta_0 = \frac{N_A \langle S^2 \rangle_0 Z_c}{6 M v_2} \left(\frac{Z}{Z_c}\right)^{3.5} \xi_a \quad (M > M_c) \tag{6 - 77}$$

对于多分散样品，M 和 Z 取其质量平均值。理论预期 η_0 在 M 大于 M_c 时正比于分子量的 3.5 次方。对于许多聚合物熔体的实测结果表明，零切黏度同重均分子量的双对数图呈线性关系，在 M 较大时，直线斜率为 3.4 (图 6 - 59)　　　　Bueche 的结论。在 M 小于 M_c 的情况下，$\lg\eta - \lg M$ 关系有时为一曲线，随着 M 接近于 M_c，其斜率趋于 1，反映了 ξ_a 的变化。表 6 - 10 中列出了几种聚合物的临界缠结分子量的数值。

表 6 - 10　几种聚合物的临界分子量值

聚 合 物	M_c	聚 合 物	M_c	聚 合 物	M_c
聚乙烯	4 000	尼龙 - 6	5 000	聚氧乙烯	6 000
聚丙烯	7 000	尼龙 - 66	7 000	聚醋酸乙烯酯	25 000
聚氯乙烯	6 200	天然橡胶	5 000	聚二甲基硅氧烷	30 000
聚乙烯醇	7 500	聚异丁烯	17 000	聚苯乙烯	35 000

Fox 把

$$\eta_0 = \frac{N_A}{6}\ \frac{X_w}{X_c}^{\ \nu}\ X_c\ \xi_a \qquad (6-78)$$

其中

$$X_w = \frac{\langle S^2\rangle_0 Z_w}{\langle M\rangle_w v_2},\quad X_c = \frac{\langle S^2\rangle_0 Z_c}{\langle M\rangle_w v_2}$$

当 $X_w \geq X_c$ 时，$\nu = 3.4$，$X_w < X_c$ 时，$\nu = 1$。下标 w 表示质量平均。研究表明，各种聚合物的 X_c 相差不大，都为 10^{-15} 数量级，因此以 $\lg \eta_0$ 对 $\lg X_w$ 作图，不同聚合物的斜率转变点大致相近

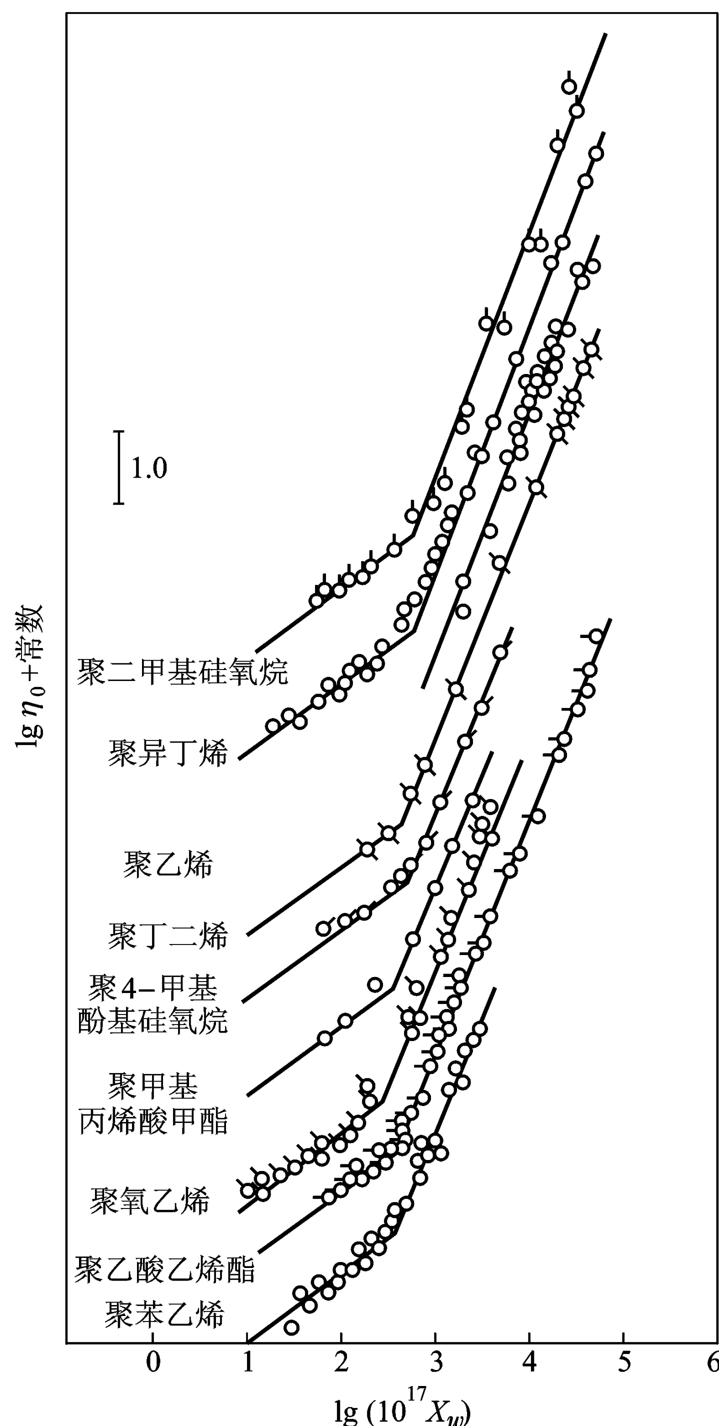


图 6-59　几种聚合物的零切黏度同分子量的关系

在双对数图中，斜率为 1 和 3.4 的两直线在 $M = M_c$ 处交汇为一点。就是说，该点的对应数值 M_c 和 η_0^c 应同时满足方程

道了 M_c 和对应的零切黏度 η_0^c 的数值，则可由下式估算分子量为 M 时的零切黏度：

$$\lg \eta_0 = \lg \eta_0^c + \nu \lg \frac{M}{M_c} \qquad (6-79)$$

在较高的剪切速率下，因解缠结和取向作用将导致剪切变稀现象，这种效应同分子量有关。实验发现缠结效应越显著，越容易发生随切变速率增加熔体从牛顿区向假塑性区的转变。就是说，随着分子量的增加，聚合物熔体偏离牛顿行为时的切变速率逐渐降低

速率可缩小因样品的分子量不同所造成的黏度的差别。因为不同分子量的聚合物其黏度对切变速率的依赖性不同，所以不能用方程

较高切变速率下的黏度对分子量的依赖性。

既然黏度正比于重均分子量的 ν 次方，那么，在数均分子量相同的情况下，聚合物的分子量分布越宽，其零切黏度越高。但宽分布聚合物试样较窄分布试样更易发生切力变稀现象。在较高的切变速率下，宽分布试样可有较低的表观黏度。因此，加宽聚合物的分子量分布可改善其加工流动性。用于橡胶材料的聚合物一般要求有较高的分子量。为了方便加工，通常要求其有一定宽度的分子量分布。对于塑料材料，一般分子量都不很高，分子量分布宽虽然有利于加工过程的控制，但过宽的分子量分布将给使用性能带来不良影响，因此分子量分布不宜太宽。

2. 支化

高分子的支化结构可由支化因子 g_0 表征

$$g_0 = \frac{\langle S_b^2\rangle}{\langle S_l^2\rangle} \qquad (6-80)$$

因为支化链的原子排布比较紧凑，故有 $\langle S_b^2\rangle$ $\langle S_l^2\rangle$ g_0 小于 1。以 η_b 和 η_l 分别表示重复单元数相同的支化和线型聚合物的熔体黏度。根据 Bueche 理论，当 $M < M_c$ 时，如果其他条件相同，由式 6 - 75) $\eta_b/\eta_l = g_0$；当 $M > M_c$ 时，考虑到缠结作用，可导出 $\eta_b/\eta_l = g_0^{0.35}$。就是说，支化高分子的熔体零切黏度将低于相同分子量的线型高分子的零切黏度。因为结构确定的支化高分子其 g_0 为一确定值，所以 η_b 对分子量的依赖关系与 η_l 相同。分子量为 $\langle M\rangle_w$ 的支化高分子与分子量为 $g_0\langle M\rangle_w$ 的线型高分子应具有同样的零切黏度。就是说，以 lg η 对支化因子与分子量的乘积的对数 lg $g_0\overline{M}_w$)

上。Fox 处理星型支化的聚酰胺 - 6 的数据验证了这一推测

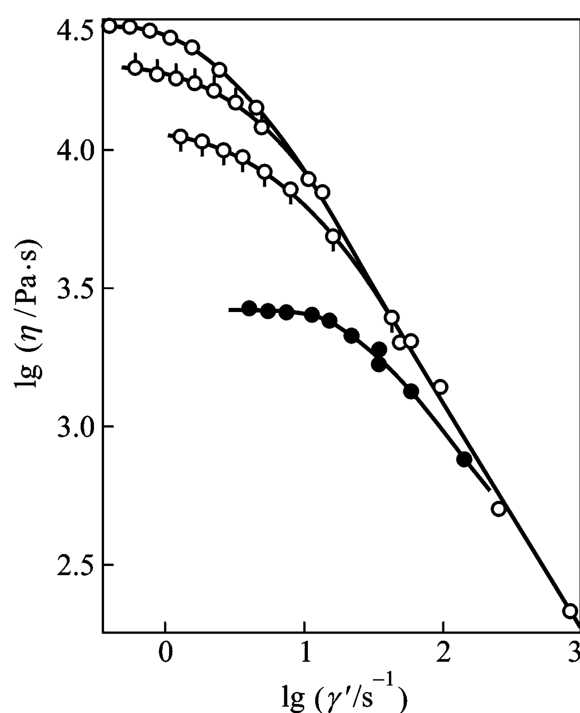


图 6 - 60　不同分子量的聚苯乙烯 η 与 γ 的关系 $M_m/M_n = 1.0$)

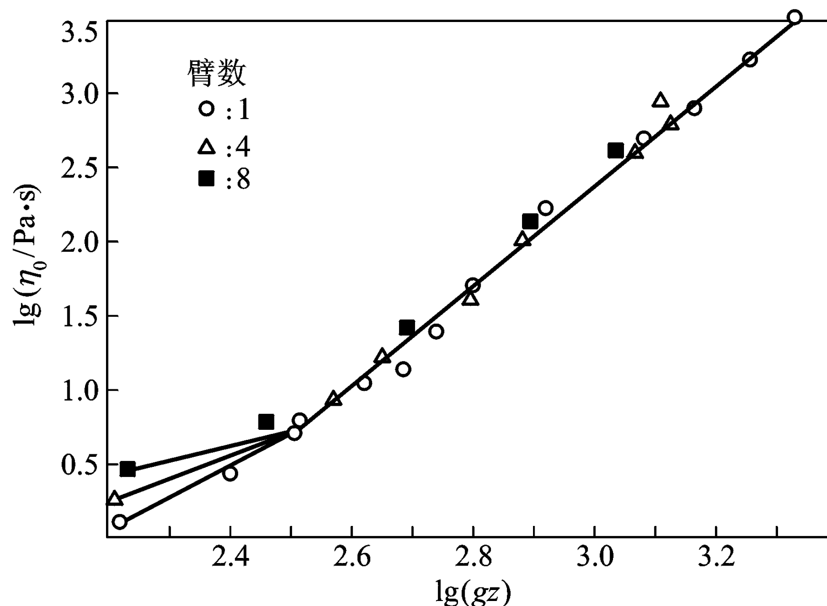


图 6 - 61　聚酰胺 - 6 的零切黏度与 gz)

目前已有不同学者研究了多种聚合物体系的支化效应对黏度的影响。结果表明实际情况要比理论预言的现象来得复杂。除了聚酰胺 - 6 外，还有其他一些体系的支化高分子在很宽的分子量范围内的确低于同类线型聚合物的黏度，但另外一些体系中则发现支化聚合物的黏度同分子量的关系与线型分子明显不同，η_b 在较低分子量范围内低于 η_l，但进一步增加分子量，η_b 高于 η_l。作为后一种情况的实例，图 6 - 62 给出了星型支化与线型聚丁二烯的零切黏度同 $\langle M\rangle_w$ 及 $g\langle M\rangle_w$ 的关系。

支化高分子的黏度随切变速率的增加同样要发生偏离牛顿流体的现象。这方面工作还不太多，已有实验表明，支化高分子比相同分子量的线型高分子更容易发生切力变稀现象。从缠结作用的观点讲，在剪切场中，支化高分子的解缠效应更显著，在较低的切变速率下即偏离牛顿行为。高分子加工中一般切变速率比较大，这时由于显著的切力变稀作用将导致支化高分子比相同分子量的线型高分子的黏度低。

有些支化高分子的支链比较短，只能发生主链的缠结，而支链不能形成有效的缠结。这时支链表现为增塑作用，通常随支化点的增多和支链长度的增加聚合物的熔体黏度下降。例如聚

丙烯和聚 1 - 丁烯可看成是聚乙烯的支化异构，熔融指数分别为 1.6 和 4.1；而聚乙烯为 1.0，体现了短支链的增塑效应。

3. 增塑

增塑剂或稀释剂的加入可降低高分子链间的相互作用，因而使主链原子的平均摩擦系数 ξ_a 降低，并使临界缠结分子量 M_c 的数值增加。在相同条件下，聚合物稀释体系的黏度随聚合物浓度的下降而下降。由方程
- 77)　　**ξ_a 和 M_c 的数值变化并不影响零切黏度对分子量的依赖关系，即在 lg η_0 - lg M 双对数图中直线斜率仍为** 1　$M<M_c$)　　　$M<M_c$)
转变点随浓度降低而增大、截距随浓度降低而减小
6 - 63)　　η_0 **对** lg　$_2 Z$)
斜率转变点即临界缠结点的横坐标相同，表明稀释体系的临界缠结分子量反比于体系中聚合物的体积分数 $_2$：

$$M_c = M_c^0 / \;_2$$

式中 M_c^0 为未增塑时的临界缠结分子量。

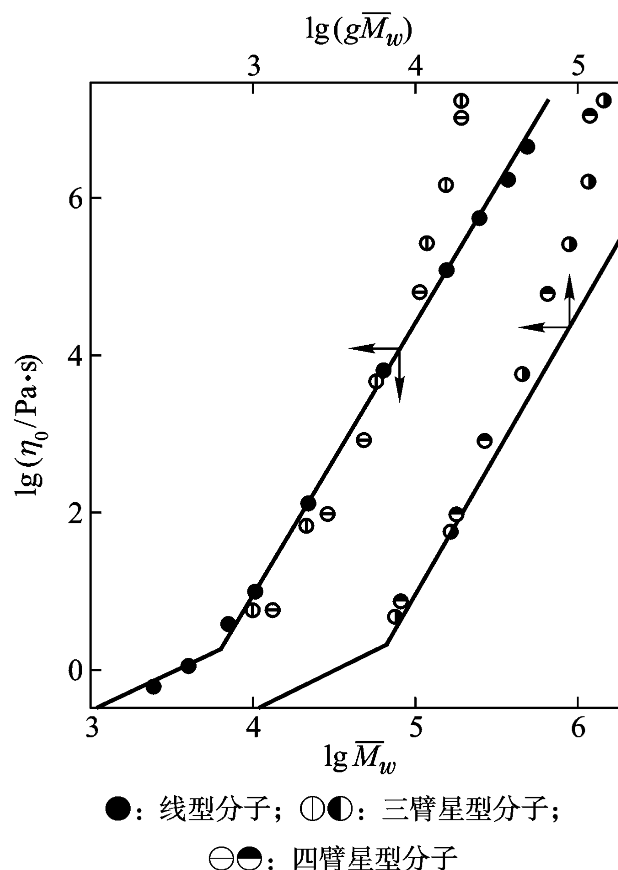


图 6 - 62　支化与线型聚丁二烯的
lg η_0 **与** lg $\overline{M}_w$ **及** lg　$g\overline{M}_w$)

图 6 - 64 是不同稀释度的聚苯乙烯溶液的黏度随切变速率的变化。因为稀释使缠结作用降低，所以增加稀释剂用量，将使体系偏离牛顿流体行为时对应的切变速率随之增加。

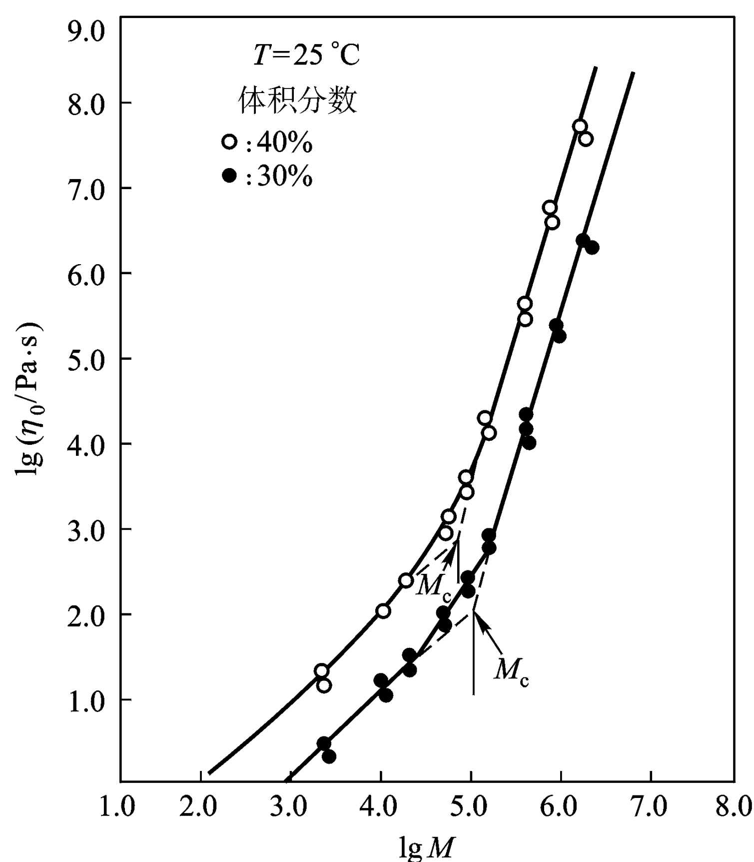


图 6 - 63　聚苯乙烯/ 邻苯二甲酸二
(2 - **乙基**)　　　η_0 **对** lg M **作图**

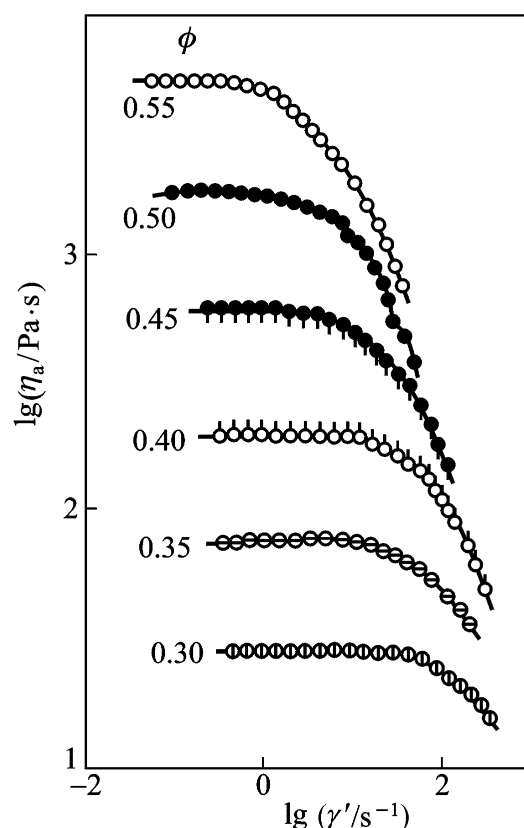


图 6 - 64　聚苯乙烯/ 丁苯体
系的 lg η_a **对** lg γ' **的依赖性**

4. 流体结构

流体结构不同也将导致黏度的差别。有时聚合物熔体的内部结构不均匀，例如乳液聚合得到的聚氯乙烯，在160～200 ℃间挤出时，熔体中仍有粒状结构存在，它作为流动单元其运动阻力较小，因此比分子量相当的悬浮聚合物的熔体黏度要小好几倍。又如全同聚丙烯在208 ℃以下的熔体中存在一定的螺旋构象的链段，在一定的 $\dot{\gamma}$值下黏度较低，在熔点附近黏度会随 $\dot{\gamma}$的变大突然增大，甚至停止流动，这是由于应力下结晶作用所致，需要加热到结晶熔融后流动才能恢复。

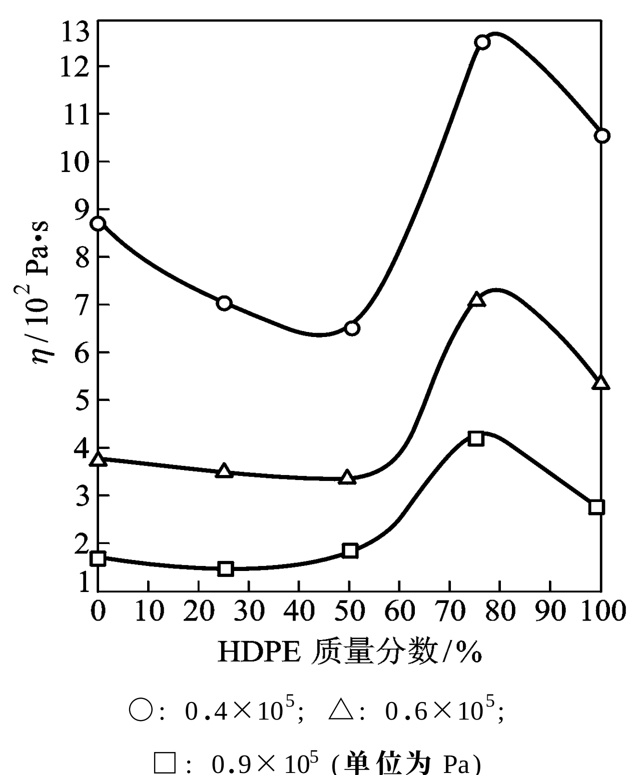


图 6-65　220 ℃时高密度聚乙烯和聚苯乙烯共混体在不同剪切应力下黏度随共混比的变化

不相容的双组分聚合物混合体系的熔体黏度同相态有关。图6-65是高密度聚乙烯/聚苯乙烯共混体系在220 ℃的切黏度同组成的关系。在一种组分为连续相，另一组分为分散相时，体系通常有较低的黏度，如聚乙烯含量为25%和50%时就如此。当组成比为75/25时，电镜研究表明两种组分均为连续相，呈微相互穿网络结构，这时体系黏度出现极大值。

可形成液晶态结构的聚合物有特殊的流动现象。图6-66是聚芳酰胺溶液黏度同溶液中聚合物的浓度的关系。在相应浓度为 c_1^* 之前，黏度随浓度增大而单调上升。在形成溶致液晶的 c_1^* 和 c_2^* 范围内，溶液向各向异性转化，由于向列型液晶的形成，使黏度很快下降。c_2^* 之后，随着液晶态结构的破坏，黏度又随浓度增加而升高。液晶高分子溶液的黏度-温度关系见图6-67，在液晶状态下，黏度随温度的上升而下降，到某一临界温度，溶液向各向同性转变，黏度突然升高，在液晶态完全破坏之前出现一极大值。利用这种性质在液晶态下纺丝，可达到高浓度、低黏度和高取向度的效果，有重要的应用意义。

6.5.4　熔体弹性效应

小分子流体在流动中只发生永久形变，流动停止后形变不再回复。高分子流体在流动过程中除了永久形变外还产生可回复的弹性形变。因为高分子链质心移动的同时各部分链段也可偏离其平衡位置，在剪切作用和沿流动方向的拉伸作用下，发生分子链取向。而偏离平衡位置的链段又有回复到平衡位置的趋向。就是说，分子链取向引起的形变在适当条件下可以自发回复。弹性形变的发展和回复过程都是松弛过程，松弛得快慢同聚合物链柔性、分子间力、外力作用时间与速率及温度等诸多因素有关。在聚合物成型加工过程中熔体的弹性形变及其回复对制品的外观、尺寸稳定性、“内应力”等都有重要影响，因此受到广泛重视。

稳定流动的液体中一个小体积元的应力分量如图6-68所示，不但有切应力 σ_{21}和 σ_{12}，还有法向应力 σ_{11}、σ_{22}和 σ_{33}。牛顿流体的法向应力分量大小相等。弹性流体在流动中因剪切作用而发生弹性形变，使得法向应力分量不再相等，其差别反映了弹性形变的程度，由第一法向应力差 N_1 和第二法向应力差 N_2 表征。定义为

$$N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22} \tag{6-81}$$

$$N_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33} \qquad (6-82)$$

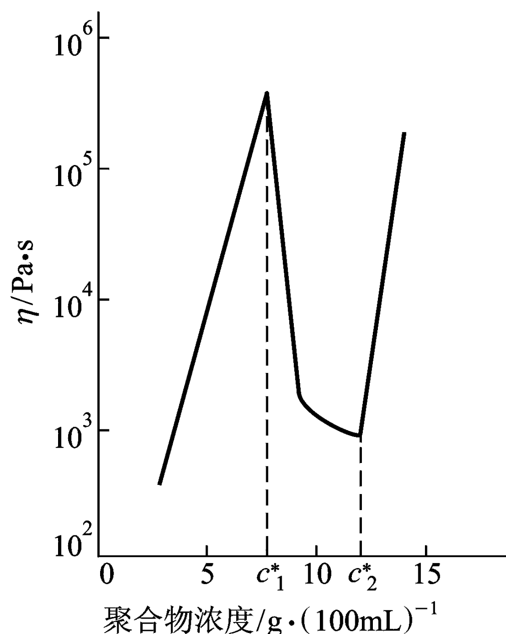


图 6 - 66 聚对苯二甲酰对苯二胺浓硫酸溶液的黏度同溶液中聚合物浓度的关系
(20 ℃, M = 29 700)

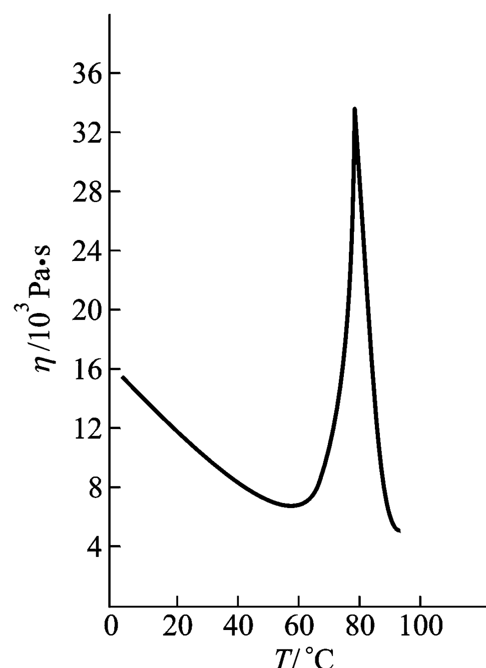


图 6 - 67 聚对苯二甲酰对苯二胺浓硫酸溶液的黏度 - 温度曲线
(聚合物质量浓度 = 9.7g/ mL)

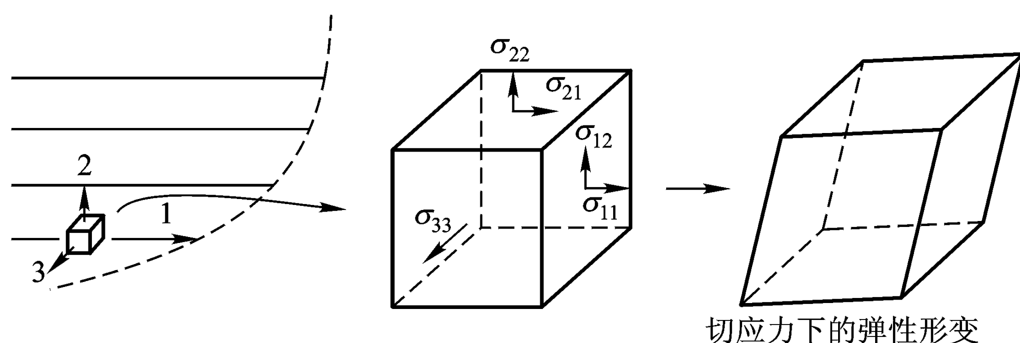


图 6 - 68 黏性流动中的弹性形变

N_1 一般为正值，随切变速率增加显著上升。切变速率增加到一定数值后，N_1 可高于切应力的数值。N_2 一般为负值，数值较小，随切变速率的增加而下降。图 6 - 69 是聚苯乙烯的 N_1 和 η_a 随切变速率的变化，黏度下降

的量度，主要来自于永久形变的贡献，而切应变体现的是永久形变和弹性形变的综合效果，所以表观黏度随弹性形变 N_1)

由于法向应力差不为零，聚合物熔体和浓溶液在旋转环流运动中外层液体向内层挤压并向上升，出现弹性液体特有的爬杆或包轴现象

动体系中，液体产生使锥体与平板分离的作用力，如果在锥体上钻一些小孔，则液体向小孔涌入 韦森堡(Weissenberg)效应，反映了液体的弹性。

熔性弹性的另一种表现是挤出物胀大现象。当聚合物熔体从小孔或狭缝中挤出时，挤出物的直径或厚度将大于模口尺寸，发生离模膨胀。这一现象也称为巴拉斯(Barus)效应。图 6 - 71 是挤出物胀大现象示意图，熔体的一个体积元

体积元的形状倾向于恢复到未进入模口区的形状，称之为弹性记忆效应。

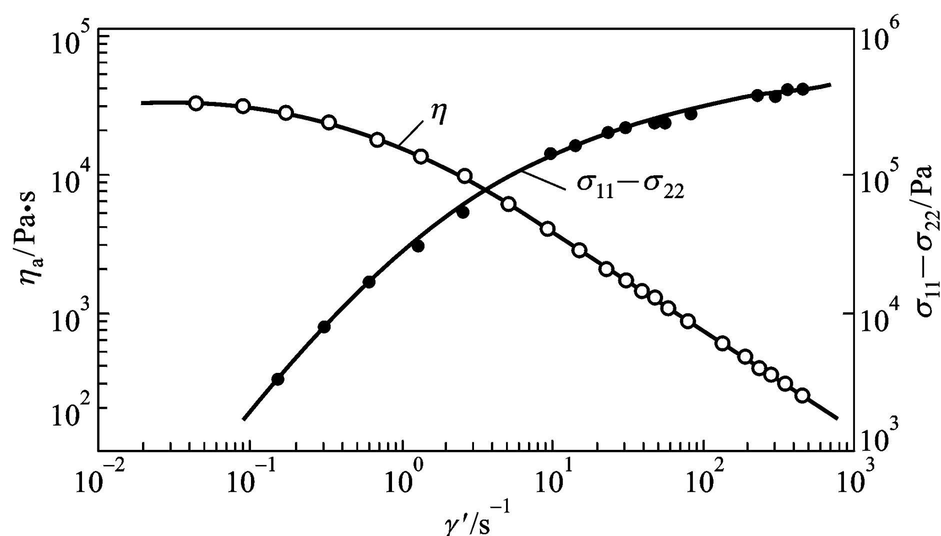


图 6 - 69　聚苯乙烯的表观黏度与第一法向应力差同 γ'的关系

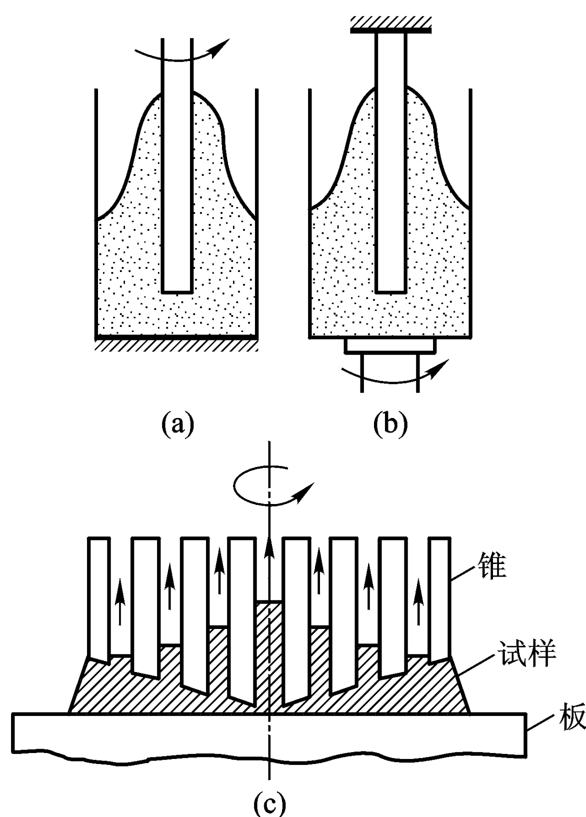


图 6 - 70　法向应力效应实验

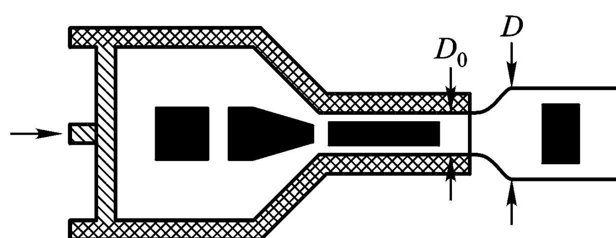


图 6 - 71　挤出物胀大示意图

挤出物胀大起因于挤出过程中熔体弹性形变的回复。可以从两个方面考虑：一是在模孔中流动的溶体受到切应力的作用，法向应力差不等于零，在出口处致使熔体横向运动；二是在模口处流线收敛，从而在流动方向上产生速度梯度，造成对熔体的拉伸作用，使聚合物进一步产生弹性形变，这种形变在模孔中如果不能回复完全，则在出口后回复，使得挤出物横向尺寸增加。拉伸形变的回复是松弛过程，随着模孔长径比的增加而趋于回复完全。当长径比增加到足够大时，熔体在模孔中保留时间已足够长，拉伸作用引起的弹性形变可完全松弛掉，这时离模膨胀主要源于剪切流动。

挤出物胀大程度可用挤出物的最大直径 D 与模口直径 D_0 的比值 $B = D/D_0$ 来表征。B 的数值同熔体在流动中弹性形为的大小有关。总的来说，凡使熔体倾向于偏离牛顿流体行为的各种因素均使 B 值增加。在较低的切变速率下，B 值接近于 1.1，在高切变速率下，B 值可达 3

～4。温度升高使取向分子松弛变快，因此在同样切应力下 B 值随温度的升高而减小。聚合物的分子量增加、分布加宽和长支链型分子的支化度增大，都易于发生切力变稀现象，因此这些因素使 B 值增加。

聚合熔体在不很高的切应力下挤出时，通常得到表面光滑的挤出物。但是，切应力如果超出某一临界数值，熔体将发生不稳定流动，随 σ 的增大顺次出现表面粗糙、波动、竹节、螺旋型周期性畸变，直到出现不规则的挤出物断裂

力约在 0.04～0.3 MPa 之间。

熔体的不稳定流动有两种类型。第一种类型是线型聚合物如高密度聚乙烯和等规聚丙烯等熔体，在模孔入口处流线扫过整个入口前的空间

而增大，畸变频率随模孔长度的增加而减小，表现为出口效应。第二种类型是支化聚合物如低密度聚乙烯，在入口处流线呈酒杯型，在死空间中出现弹性湍流

度的增加而减小，畸变频率也较前一种类型小一个数量级。主要表现为入口效应。

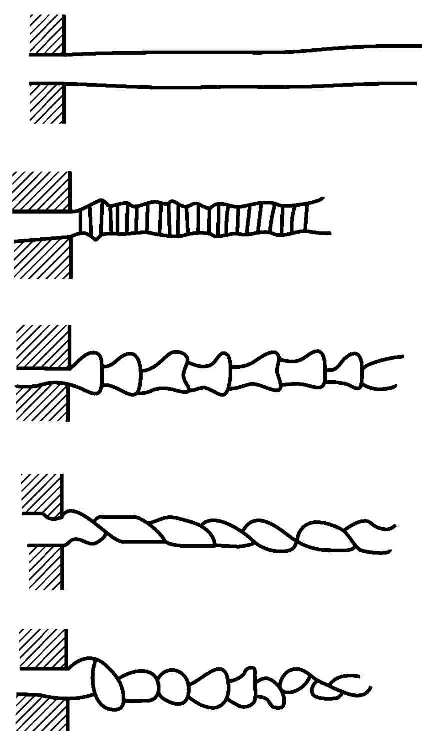


图 6 - 72 不稳定流动的挤出物外观示意图

造成熔体不稳定流动的机理尚不完全清楚，一般认为它同熔体的弹性效应有关。出口效应通常认为是流体表层在管壁的滑移造成的。因为流动中流层在表层的切变速率最大，所以黏度最低；有人认为熔体在流动中分级使低分子量的部分移向表层，同样使表层黏度下降。结果造成熔体沿管壁发生周期性整体滑移，每次滑移都伴随着弹性形变的回复，使得挤出物表面粗糙乃至周期性畸变。这种表层现象随孔长延长而加剧。入口效应与入口处因流线收敛引起的拉伸作用有关，这种作用有可能引起熔体断裂，使取向的分子链急速回缩，随着熔体的流动又会重新建立起取向状态，直至发生下一次断裂，入口处的漩涡熔体也随流线的暂时中断周期性地进入模孔，从而造成挤出物的不均匀弹性回复和螺旋状畸变。这种畸变现象是整体现象，随着模孔的延长，破裂的熔体在孔中可部分或完全愈合，使畸变程度减小。实际聚合物熔体的不稳定流动可能同时存在出口效应和入口效应。

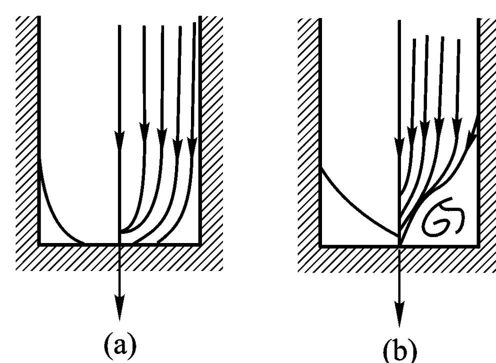


图 6 - 73 高聚物熔体在毛细管挤出时的入口处流线

6.5.5 拉伸黏度

流体的层流在垂直于流动方向上具有速度梯度，我们定义了切黏度用来表征流动受阻情况。在聚合物加工中，常伴有流体的流线收敛，从而在平行于流动方向上产生速度梯度。流线在二维方向上收敛将产生对熔体的单轴拉伸作用，在一维方向上收敛将产生双轴拉伸作用。例如挤出成型中熔体进入模口时的情况、纺丝时离开喷丝孔后的牵拉等都产生单轴拉伸作用，吹塑薄膜时则有双向拉伸发生。由拉伸引起的流动称为拉伸流动。同切黏度的定义类似，把拉伸流动的张应力和应变速率的比值定义为拉伸黏度

$$\eta_t = \sigma_t / \varepsilon' \qquad (6-83)$$

式中 ε'为张应变速率，由下式定义：

$$\varepsilon' = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d}{dt}\int_{l_0}^{l}\frac{dl}{l} = \frac{1}{l}\frac{dl}{dt} \tag{6-84}$$

l_0 和 l 分别为试样在拉伸方向上的初始长度和在 t 时刻的长度。

对于牛顿流体，拉伸黏度与切黏度之间有如下关系：

$$\eta_t = 3\eta_s \ (单轴拉伸)$$

$$\eta_t = 6\eta_s \ (双轴拉伸) \tag{6-85}$$

高分子熔体随切变速率的增加将偏离牛顿流体的行为，η_t 通常比 η_s 大得多，可有数量级的差别。图 6 - 74 比较了拉伸黏度与切黏度随应力的变化。拉伸黏度随张应力

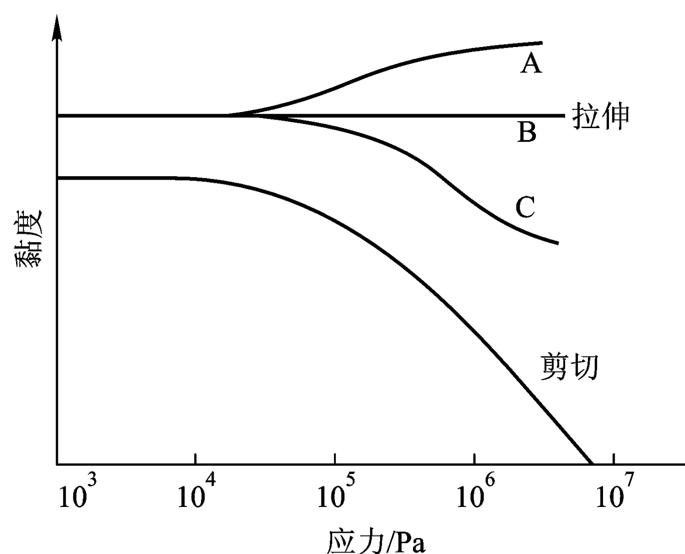


图 6 - 74　聚合物熔体和溶液拉伸黏度对拉伸应力关系的三种类型以及和切变黏度对切应力关系的比较

合度较低的线型聚合物如聚酰胺 - 66、聚甲醛、聚甲基丙烯酸甲酯等即属于这种类型。
下降时，对应的拉伸黏度随应力增加而上升
主要是一些支化高分子如低密度聚乙烯，即为这种情况。(3)　　黏度下降相对应，拉伸黏度也随应力增加下降
烯、聚丙烯等即会出现这种现象。也有人认为拉伸黏度的变化随拉伸速度的增加可分为三阶段：低拉伸速度区 η_t 为常数，中等拉伸速度区 η_t 为 ε'的增函数，高拉伸速度区 η_t 为 ε'的减函数。同切流动的研究相比，拉伸流动的研究还很不充分，η_t 的变化机理尚不十分清楚。从熔体结构分析，拉伸流动中的分子链解缠结作用将使黏度降低，而链沿运动方向取向将增加分子间的相互作用，使黏度升高。这两种作用的占优势程度不同可导致拉伸黏度不同的变化方向。

拉伸流动在聚合物加工中意义十分重要。前面已经提到了沿流动方向产生速度梯度将导致不稳定流动乃至熔体破裂现象。另外，如果拉伸黏度随张应力的增加而增大，则有利于成纤或成膜的稳定性。当聚合物熔体在某处出现薄弱点时，该处的张应力较其他部分大，拉伸黏度升高，阻止其进一步拉伸，使材料趋于均匀化。如果拉伸黏度随张应力增加而下降，则导致弱点破坏。

习题

1. 高分子分子运动有哪些特点？
2. 线型无定型高分子材料可呈现哪些力学状态？发生状态转变的分子运动机理是什么？
3. 高分子材料的转变除了玻璃化转变和熔融转变等主转变外，还存在若干次级松弛，它们可能对应哪些分子运动机理？
4. 在玻璃化转变前后高分子材料的性质可发生哪些变化？用图示的方式定性表述变化结果。
5. 何谓玻璃化转变的多维性？如何理解玻璃化转变的多维性？
6. 试说明高分子链结构对其玻璃化转变温度的影响。

7. 共混物、嵌段共聚物的玻璃化转变有何特点？
8. 实验速率、外力作用频率对玻璃化温度的测试结果有何影响？为什么？
9. 说明自由体积理论的基本思想，并用数学式予以表述。
10. 自由体积理论认为，玻璃态的自由体积分数为一常数，高弹态的自由体积由式
 方程出发，推导 WLF 方程式
11. Simha - Boyer 是如何定义自由体积的？可得到什么结论？
12. 流体静压力对 T_g 有何影响？若自由体积在玻璃化转变附近的压缩系数为 K_f，导出式
13. 根据自由体积理论推导无规共聚物的 T_g 估算公式
 46)
14. 根据自由体积理论推导高分子增塑体系的 T_g 估算公式
15. 通常高分子的黏度在高弹态由 Doolitte 方程描述，而在黏流态由 Andrade 方程描述，分析其原因。
16. 简述假塑性流体的流动行为，高分子流体呈假塑性流动的原因何在？
17. 高分子流体的假塑性流动现象对其加工与应用有何利弊？
18. 分析高分子流体的爬杆与挤出胀大现象产生的原因。

参考文献

1. 钱保功．高聚物的转变与松弛．北京：科学出版社，1986．第四章，第五章，第六章，第八章
2. Ferry J D．Viscoelastic Properties of Polymers．2 nd ed．New York：John Wiley and Sons，1970．Chapter 11，15～18
3. Mark J E．Physical Properties of Polymers．Washington DC：American Chem Soc．1984．Chapter 2，3
4. Ward I M．Mechanical Properties of Solid Polymers．2 nd ed．New York：John Wiley and Sons，1983．Chapter 7，8
5. 于同隐．高聚物的黏弹性．上海：上海科学技术出版社，1986．第二章，第八章
6. Bryson J A．Flow Properties of Polymer Melts．2nd ed．George Godwin Limited，1981．Chapter 1，4～6
7. Bohdanecky M，Kovar J．Viscosity of Polymer Solutions．Amsterdam，Oxford，New York：Elsevier Scientific Pub Com，1982．Chapter 3，4
8. Schmeider H A．Polymer．1989．30：771
9. Righett M C．Polymer．1992．33：4779
10. Nielsen L E．Polymer Rheology．New York：Marcell Dekker．1997

第七章　橡 胶 弹 性

橡胶材料是重要的高分子材料之一，其玻璃化温度在使用温度以下，处于高弹态的力学状态。在高弹态，高分子可通过分子内旋转实现链段运动，因此在外力作用下可产生较大的形变，这种形变在去掉外力时又可通过链段运动回复到平衡状态。橡胶弹性是线链型高分子所特有的性质，广泛应用于各个领域里的橡胶材料在国计民生中有不可替代的作用。

同其他固体材料相比，橡胶类材料通常具有以下特点：①弹性模量较小而变形很大，且在很大的形变时仍能回复；②形变时伴有热效应，拉伸或压缩橡胶会放出热量，而形变回复要吸收热量；③高弹形变是一个松弛过程，具有时间依赖性，通常需要一定的时间才能达到平衡状态。在外场作用下，橡胶类材料产生形变，这时环境要对体系做功；除去外场，橡胶发生形变回复，体系对环境做功。如果形变及其回复是可逆的，那么环境所做的功要在体系中以能量的形式储存起来并在形变回复时完全释放掉。在实验上排除时间因素的干扰，只讨论平衡态下橡胶的形变与回复过程，则弹性储能仅是形变参数的函数。橡胶弹性问题研究的一个重要目的在于建立同形变参数有关的储能函数的形式，并给出橡胶弹性同分子结构的内在联系，从而对高弹性行为的分子机理做出解释。本章在热力学分析的基础上着重介绍橡胶弹性的分子理论及其实验评价，并对唯象理论以及影响橡胶弹性的因素予以说明。

第一节　橡胶弹性的热力学分析

7.1.1　热力学函数

橡胶类材料的可逆形变实验可方便地在恒温、恒压下来完成。严格地讲，这时体积并不是恒定不变的。但是，体积功和忽略体积变化后的形变功相比要小得多，一般为 10^{-3}或 10^{-4}数量级。所以，作为一级近似，可以把恒温恒压实验看作为恒温恒容实验处理。这时引入功函参数 F 是方便的，它被定义为

$$F = U - TS \tag{7-1}$$

式中 U，T 和 S 分别为内能、绝对温度和熵。在恒温条件下，对上式微分得

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S \tag{7-2}$$

根据热力学第一定律，恒温下有

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q + \mathrm{d}W \tag{7-3}$$

式中 Q 为体系吸收的热量，W 为环境对体系所做的功。根据热力学第二定律，可逆过程中有

$$\mathrm{d}Q = T\mathrm{d}S \tag{7-4}$$

所以

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + \mathrm{d}W \tag{7-5}$$

代入方程

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}W \tag{7-6}$$

就是说，体系功函的变化等于外力对体系所做的功。在恒容条件下，如果拉伸力 f 作用于长度为 l 的试样上使之产生 $\mathrm{d}l$ 的微小形变，则所做的功即功函的增量为

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}W = f\mathrm{d}l \tag{7-7}$$

所以拉力可用下式表示

$$f = \left(\frac{\partial W}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T \tag{7-8}$$

该式说明拉伸力等于试样增加单位长度时功函的增量。图 7 - 1 是拉力与功函随试样形变的变化示意图，在不受力状态下，$l = l_0$，功函有最小值$(\partial F/\partial l)_T = 0$；如果 l 大于 l_0，试样受到拉伸力，$(\partial F/\partial l)_T$ 是正值；当 l 小于 l_0 时，对应于压缩力，$(\partial F/\partial l)_T$是负值。

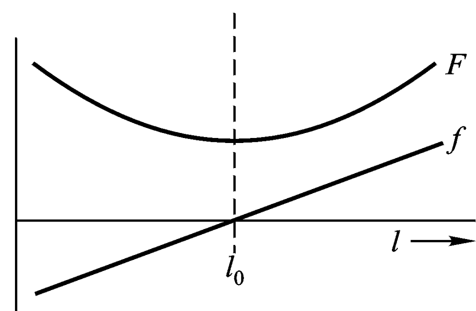


图 7 - 1 橡胶试样进行单向拉伸和压缩时功函和力同长度的关系

将式

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = f_u + f_s \tag{7-9}$$

式中第一项为试样增加单位长度时内能的变化，第二项是熵的变化。因此拉伸力可归结为内能和熵两项的贡献，以 f_u 和 f_s 分别表示。

在温度可发生变化时，方程

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \tag{7-10}$$

结合方程

$$\mathrm{d}U = f\mathrm{d}l + T\mathrm{d}S$$

代入式

$$\mathrm{d}F = f\mathrm{d}l - S\mathrm{d}T$$

对 l 和 T 求偏导得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T = f, \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l = -S \tag{7-11}$$

考虑到连续两次微分与次序无关，下述关系成立：

$$\left[\frac{\partial}{\partial l}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T\right]_l$$

即

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l \tag{7-12}$$

这是一个重要的转换关系。它表明恒温条件下随试样的单位伸长引起的熵变可通过固定伸长时拉伸力随温度的变化而得到。进而可由方程

$$f_u = f - f_s = f - T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l \tag{7-13}$$

由此出发，在任一给定伸长下内能和熵对力的贡献可由实验测定的力 - 温度图求得。如图 7 - 2 所示，曲线 CC'表示在某一恒定伸长率下力与温度的关系，在某一确定温度下所对应的一点 P，其斜率为$(\partial f/\partial T)_l$。根据方程

长时的熵变，而曲线在 P 点的切线在纵轴的截距 OA 即为单位伸长时内能对弹性力的贡献 f_u。如果力 - 温度图是一直线，则各点的斜率相等，内能项和熵项都与温度无关。如果力与温度既呈线性关系又通过原点，则内能的贡献为零，这时弹性力仅来自于熵的变化。

7.1.2　热弹现象

热弹现象是指橡胶弹性同热或温度相关的现象。其表现形式主要有以下两个方面：①橡胶在恒负荷下处于拉伸状态时，通过加热可使之可逆地发生收缩。因此，加热使体系温度升高时，欲维持原来的伸长程度，必须增加负荷。就是说，橡胶在较高温度下有较大的张力。②橡胶在拉伸时放热，而在回缩时吸热。这两种效应是 19 世纪初由 Gough 提出的，后来由 Joule 用实验予以充分证实，因此常称之为 Gough - Joule 效应。热弹现象的重要应用之一是可以由此设计实验求出热力学参数。

橡胶的形变可用伸长率或拉伸比 λ 表征，其定义为

$$伸长率 = (l - l_0)/l_0 \times 100\%$$

$$\lambda = l/l_0 \qquad (7-14)$$

式中 l 和 l_0 分别为拉伸试样和原试样的长度。在固定伸长率下，改变温度，测试相应的拉伸力，即得到拉伸力同温度的关系。图 7 - 3 所示为交联天然橡胶在高度拉伸状态下的应力 - 温度曲线。实验表明，在相当宽的温度范围内，拉伸应力随温度的升高线性地增大。在低温部分，拉伸应力随温度升高下降。因为低温下试样难以保持高弹态，考虑到玻璃化效应，这种现象是容易理解的。

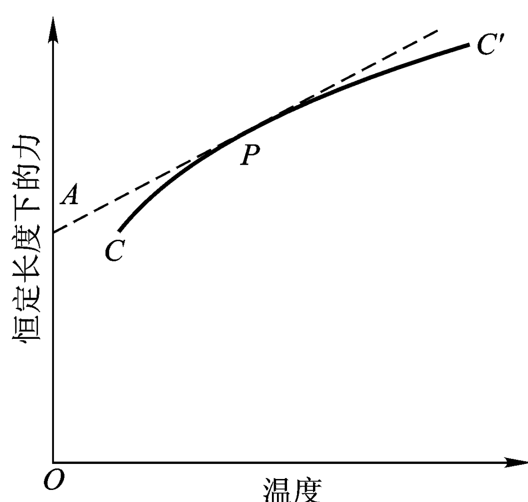


图 7 - 2　力 - 温度曲线的斜率和截距

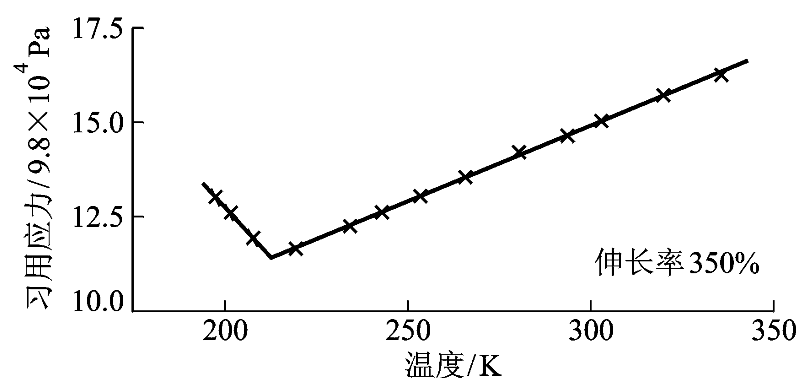


图 7 - 3　定伸长度下的习用应力与绝对温度的关系

图 7 - 4 是一组拉伸率不同的天然橡胶试样的应力 - 温度关系。拉伸力以未应变状态下的单位截面积上的力即习用应力表示，以便消除因试样尺寸不同造成的影响。实验表明，力 - 温度系数 $(\partial f/\partial T)$ 随伸长率的增加而增大，即拉伸比越高，热弹现象越显著。在较高的拉伸率下，应力正比于温度，在拉伸率小于约 10% 以后出现应力随温度升高而下降的情况。这种现象称为热弹性转变。这一现象的解释是十分简单的，它起因于橡胶试样的正常的热膨胀。因为实验是在恒定长度下进行的，温度的增加必然导致原试样长度的增加，结果使实际的相对伸长率下降，从而部分地抵消了拉伸力。在较高的伸长率下，这种影响相对较小，但在较低的伸长率下，热膨胀引起的实际伸长率下降将“过分”地抵消掉因温度升高引起的拉伸力的增加，从

而出现热弹性转变效应。这种影响可从图7-5和7-6中更清楚地看到。如果以20 ℃的未应变长度为基础计算伸长率，那么70 ℃时的力伸长率曲线将在伸长率约为10%处同20 ℃时的曲线发生交叉，虽然前者的斜率较高，但力的数值在交叉点以下的形变范围内比后者来得低。在应力为零的未拉伸状态下，70 ℃时的伸长率业已偏离了原点

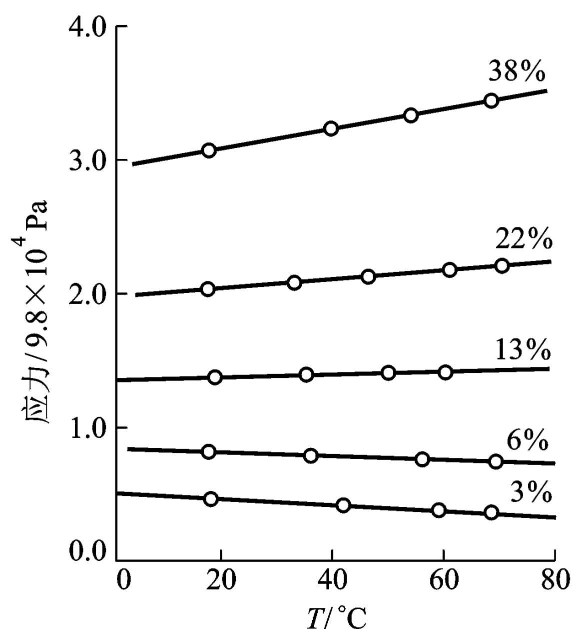


图7-4 固伸长度下的应力与温度的关系

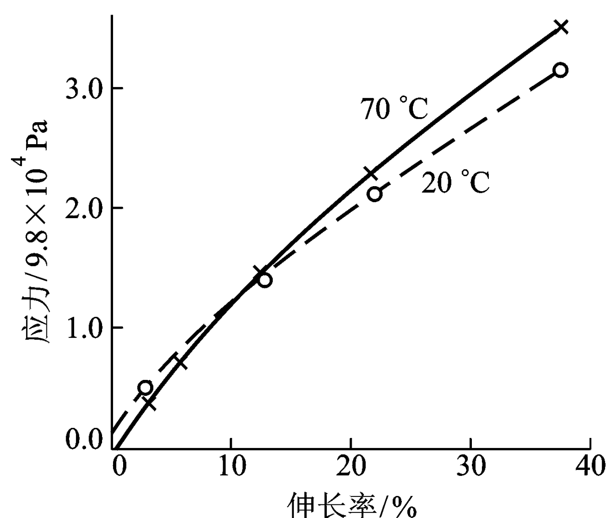


图7-5 20 ℃和70 ℃下的力与以20 ℃下未应变长度为基础计算之伸长率的关系

应的校正方法，以实验温度下的未应变长度为基础计算出实际伸长率，这时不同温度下的应力-伸长率曲线均通过原点，任何给定应变下的力都几乎精确地正比于绝对温度

这一校正立即消除了热弹性转变效应。

应力同伸长率的关系可直接由实验测定。根据方程

制实验条件获得的一组伸长率不同的试样的可逆应力-温度图

下熵和内能随拉伸率的变化。图7-7所示是对固定伸长率的条件下得到的应力 f 同伸长率的关系以及 f_s 和 f_u 的计算结果。可以看出，在拉伸率较高时，力的成分中占统治地位的是熵的贡献，而内能的贡献是次要的。随着伸长率的降低，内能的作用增大，在低拉伸区

主要因素。这时内能项可超过总力，熵项变成负值。这种现象同热弹性转变效应有关，可通过热膨胀数据对未应变长度的校正来消除。对固定伸长率下的力-温度图进行校正，以试样在实验温度 T 时的未应变长度 $l_0(T)$ 代替原来的固定温度下的长度 $l_0(T_0)$，计算出实际拉伸比 $\lambda = l/l_0(T)$，固定拉伸比下处理力-温度数据，这时 f_s 在低伸长率下仍为正值。校正后得到的定拉伸比下的数据示于图7-8中。可以看到 f_s 同 f 更加接近，而 f_u 在所能达到的准确度下基本接近于零线。

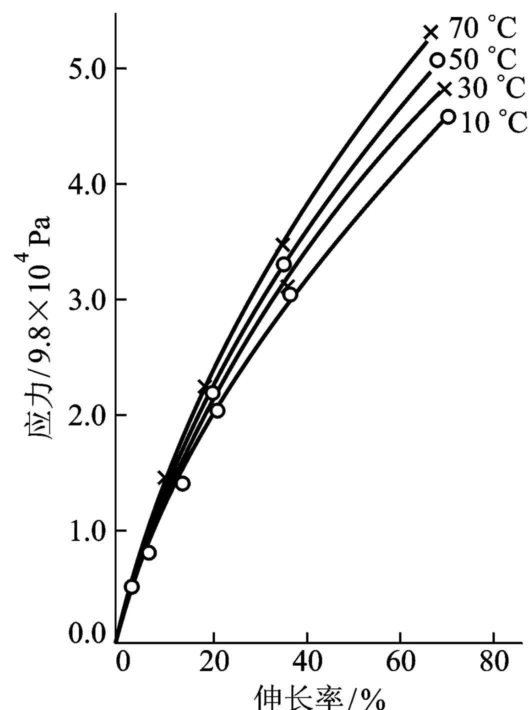


图7-6 不同温度下的力与以测量温度下未应变长度为基础计算之伸长率的关系

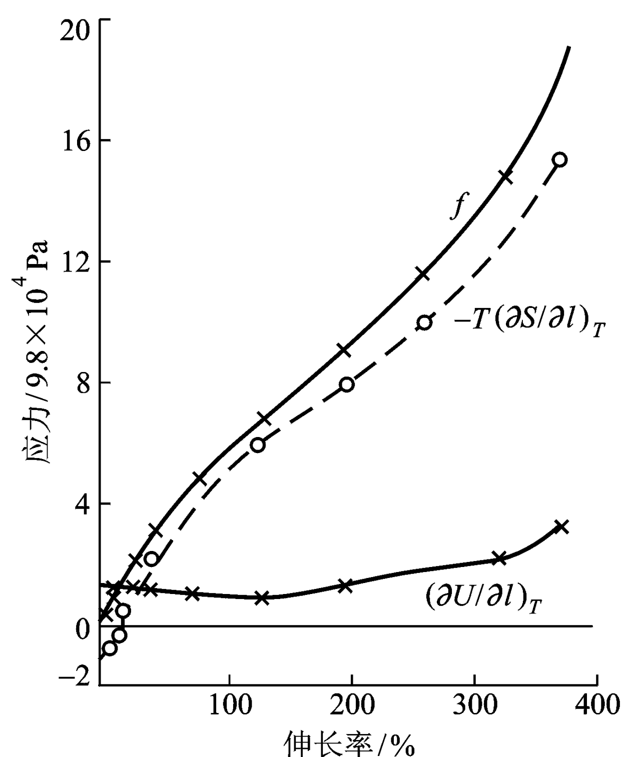


图 7 - 7　拉伸力的内能和熵的成分与伸长率的关系

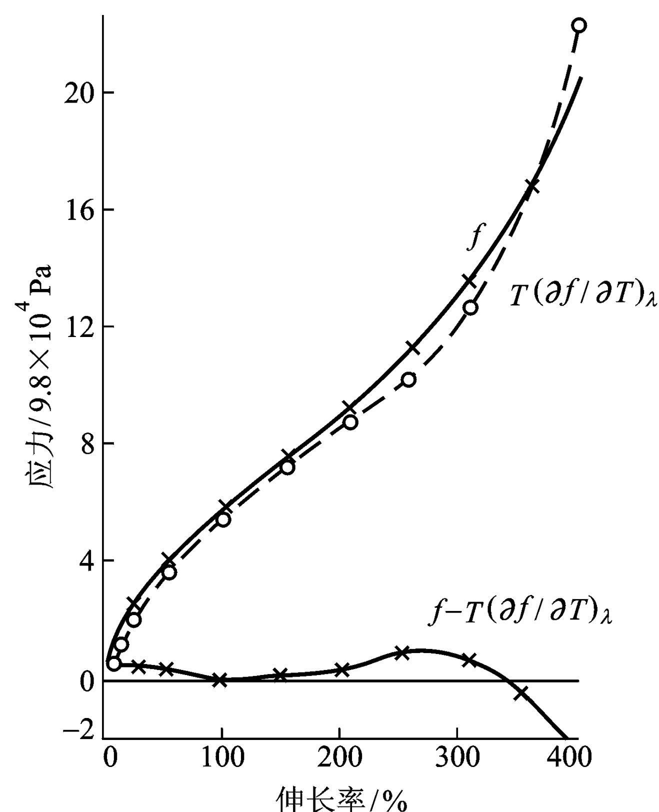


图 7 - 8　在恒定拉伸比下的力 - 温度关系的斜率 $T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{\lambda}$ 和截距的关系

上述关于热弹性数据的热力学分析得到一条重要结论：弹性力主要来自于熵的贡献。从分子水平考虑，橡胶形变后分子链可实现的构象数要减少，使微观状态数即构象数增加的趋势造成了橡胶的弹性力。这就为橡胶弹性统计理论的建立提供了基础。可以把橡胶弹性同气体弹性做类比，橡胶的形变功对应于气体压缩或膨胀的体积功，而分子链的构象状态变化对应于气体体系的构型变化。这种由熵引起的弹性同普通弹性固体的弹性有本质上的区别，后者的回复力是由于形变中各质点偏离其平衡位置造成的内能变化引起的，表现为高模量和小形变。

需要特别指出的是，上述关于内能对拉伸力的贡献的估计是比较粗略的。一方面它是来自于两个大数的差，必然带来一定的误差；另一方面，在恒温恒压下的实验并不能保证试样的体积不变。在形变过程中体积可能发生微小变化。严格意义上讲 $f-f_s$ 应等于焓的变化 $(\partial H/\partial l)_T$。关于内能效应将在第三节中进一步介绍。

橡胶形变过程中伴随着热效应。在绝热条件下进行实验，释放的热量表现为体系的温度升高。图 7 - 9 是天然橡胶绝热拉伸时温度随拉伸率的变化。从热力学考虑，如果内能不变，则在恒温下有

$$\mathrm{d}W=-\mathrm{d}Q \tag{7-15}$$

拉伸时体系得功，$\mathrm{d}W$ 为正值，所以 $\mathrm{d}Q$ 必然为负值，即拉伸时体系放热，释放的热量等于外力对橡胶做的功。在绝热条件下，如果试样恒长度下的热容为 C_l，则温度升高为 $-\mathrm{d}Q/C_l$。可逆过程中 $\mathrm{d}Q=T\mathrm{d}S$，因此橡胶从未应变

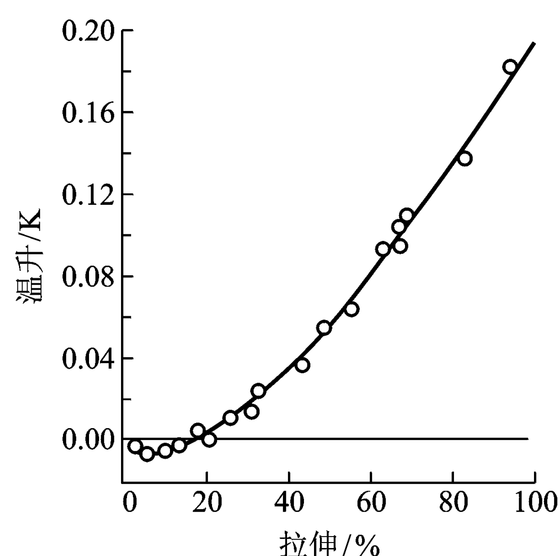


图 7 - 9　绝热拉伸时的温升

长度 l_0 拉伸到 l 时，总的升温数值为

$$\Delta T = -\int_0^l \frac{T}{C_l}\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T \mathrm{d}l \tag{7-16}$$

因为 $(\partial S/\partial l)_T$ 可由 $f-T$ 关系确定，故 ΔT 可由上式计算。

在低拉伸率下 $(\partial S/\partial l)_T$ 出现负值，这是热弹转变效应所致，热弹转变点对应于 ΔT——拉伸率曲线的极小值，此处 $(\partial S/\partial l)_T$ 为零。图 7-9 表明极小值出现在伸长率为 7% 附近，同力-温度实验结果一致。

第二节 橡胶弹性统计理论

橡胶弹性问题的核心是形变过程中的突出的熵效应。统计理论忽略内能的贡献，讨论熵与橡胶形变的关系，建立了弹性储能函数的表达式。其出发点是对高分子链在形变过程中微观状态的统计分析。

7.2.1 长链分子的弹性

链状高分子由于主链化学键的内旋转使之可具有各种各样的构象状态。高分子链中含有数目众多的化学键，其构象数是十分庞大的。因此高分子链构象可用一个连续函数——构象分布函数来描述。不同的分子链构象导致各种长度的末端距离。末端距的分布由末端分布函数来描述，它也是连续变化的。在理想情况下，化学键的取向是完全无规的，键矢量分布彼此独立，这种理想链称为自由连接链。它的末端分布函数已在第二章做了推导，为高斯函数：

$$\Phi(\boldsymbol{R}, N) = \left(\frac{3}{2\pi Nb^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nb^2}\right)$$

如果高分子可实现的总构象数 Γ，则分子链一端在原点，另一端出现在 $\boldsymbol{R}$ 附近的体积元 $\mathrm{d}\tau$ 中的构象数或微观状态数为

$$\Omega = \Gamma\Phi(\boldsymbol{R}, N)\mathrm{d}\tau \tag{7-17}$$

真实的高分子链构象要受到近程作用的影响，不但键矢量取向同相邻化学键有关，而且化学键的旋转也要受到阻碍。要得到解析形式的末端分布函数即使是在忽略远程作用的情况下也是困难的。为此 Flory 论述了等效自由链的概念：把一组相连的主链化学键作为一个统计链段，统计链段所含的化学键数定义为彼此无干扰、可以自由取向的最低化学键数，则高分子链的构象变化仍可用高斯分布函数描述。不过要把函数 $\Phi(R, N)$ 中的 b 理解为统计链段的平均长度，N 为一个分子链含有统计链段的个数。不同聚合物分子的链柔性的差别反映在 b 值的差别上。

根据 Boltzmann 定律，体系的熵同其微观状态数有如下关系：

$$S = k\ln\Omega \tag{7-18}$$

式中 k 为 Boltzmann 常数。将式

$$S = 常数 - k\frac{3R^2}{2Nb^2} \tag{7-19}$$

R 增加 $\mathrm{d}R$ 时 S 的增量 $\mathrm{d}S$ 为

$$\mathrm{d}S = -\frac{3kR}{Nb^2}\mathrm{d}R \tag{7-20}$$

在内能不变的前提下，由热力学关系可知

$$dW = dF = -TdS$$

结合式

$$dW = \frac{3kT}{Nb^2}RdR \tag{7-21}$$

$$f = \frac{dW}{dR} = \frac{3kT}{Nb^2}R \tag{7-22}$$

因此，链端固定在指定位置上一个分子链受到其端点连线方向上的拉伸作用时
比于连线的长度。
方程
完全相同的形式。因此单个高分子链的弹性行为相当于一个未应变长度为零、模量
$3kT/Nb^2$ 的经典弹簧。不过，它的弹性力是因为分子末端分离使构象熵减少所引起的，因此常称之为“熵弹簧”。从统计观点来说，端点处于固定位置上的拉伸力将有连续不断的起伏现象，方程　均值。

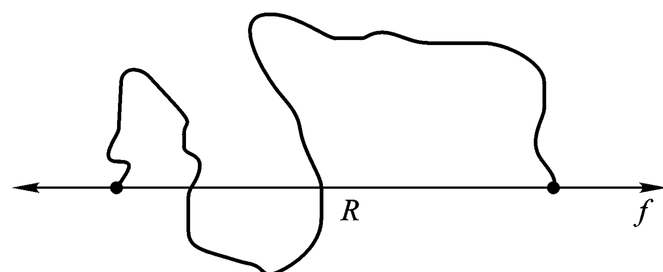


图 7-10　链末端固定在适当位置上的链拉伸力正比于距离 R

7.2.2　分子网络的弹性

1. 形变熵与储能函数

实际应用的橡胶材料具有体型网络结构。按照等效无规链的概念，各种材料均可抽象为统计链段长度和统计链段数不同的交联网络体系。设网络中含有 v 个交联网链，其中统计链段数为 N_j 的网链为 v_j 个，$v = \sum_j v_j$。为了理论处理方便，在统计分析中假定：①网链是高斯链，末端分布可用高斯分布函数描述，网链的构象变化是彼此独立的；
的，都对弹性力有贡献；
的宏观形变的比例相同，即仿射形变；

根据第一和第二条假定，分子网络在形式上等效于一个链端在原点的理想链的集合体，这些理想链的另一端点的位置则服从高斯分布函数。考虑更一般的情况，以 $\Phi(x, y, z, N_j)$ 表示含有 N_j 个统计链段的网链的末端分布函数，则这种分子链的链端在　$x, y, z)$　$xdydz$ 中的个数 dn_j 为

$$dn_j = v_j\Phi(x, y, z, N_j)dxdydz \tag{7-23}$$

其中每条链的熵为

$$S_{n_j} = C - \frac{3k}{2N_jb^2}(x^2 + y^2 + z^2)$$

因为体系的微观状态数是各个网链的构象数的乘积，所以熵是各网链熵的加和。于是，未应变状态的 v_i 个网链的熵为

$$S_j = \int S_{n_j}$$

$$= \nu_j \quad {}_{\pm\infty} \quad C - \frac{3k}{2N_j b^2}(x^2 + y^2 + z^2) \quad \Phi(x, y, z, N_j)\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

$$= \nu_j \quad C \quad {}_{\pm\infty} \quad \Phi(x, y, z, N_j)\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z - \frac{3k}{2N_j b^2} \quad {}_{\pm\infty} \quad (x^2 + y^2 + z^2)\Phi(x, y, z, N_j)\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

利用归一化条件和平均值的定义得

$$S_j = \nu_j \quad C - \frac{3k}{2N_j b^2}(\langle x^2\rangle_j + \langle y^2\rangle_j + \langle z^2\rangle_j)$$

$$= \nu_j \quad C - \frac{3k\langle R^2\rangle_j}{2N_j b^2} \tag{7 - 24}$$

式中 $\langle R^2\rangle_j = \langle x^2\rangle_j + \langle y^2\rangle_j + \langle z^2\rangle_j$，**为网链的均方末端距。对于高斯链**

$$\langle x^2\rangle_j = \langle y^2\rangle_j = \langle z^2\rangle_j = \frac{1}{3}\langle R^2\rangle_j = \frac{1}{3}N_j b^2 \tag{7 - 25}$$

于是有

$$S_j = \nu_j \quad C - \frac{3k}{2} \tag{7 - 26}$$

试样发生均匀形变后，在三个主轴方向的拉伸比为 λ_1，λ_2 **和** λ_3（**图** 7 - 11）

坐标由　$x, y, z)$　　　$x', y', z')$

$$x' = \lambda_1 x; \qquad y' = \lambda_2 y; \qquad z' = \lambda_3 z \tag{7 - 27}$$

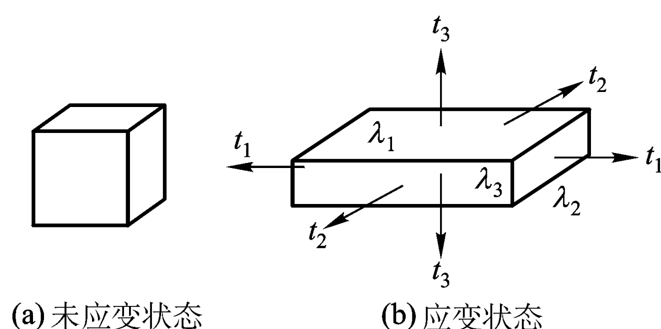


图 7 - 11　**纯均匀应变**

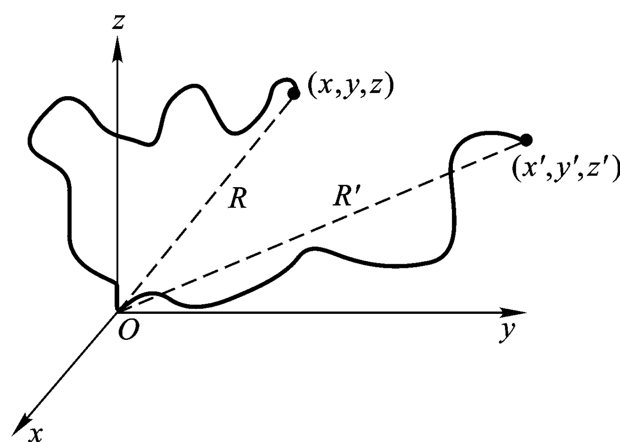


图 7 - 12　**链的仿射形变示意**

则单个链形变后的熵为

$$S'_{n_j} = C - \frac{3k}{2N_j b}(\lambda_1^2 x^2 + \lambda_2^2 y^2 + \lambda_3^2 z^2)$$

ν_j **个链的熵为**

$$S_j' = \int S'_{n_j}$$

$$= \nu_j \quad {}_{\pm\infty} \quad C - \frac{3k}{2N_j b^2}(\lambda_1^2 x^2 + \lambda_2^2 y^2 + \lambda_3^2 z^2) \quad \Phi(x, y, z, N_j)\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

$$= \nu_j \quad C - \frac{3k}{2N_j b^2}(\lambda_1^2\langle x^2\rangle_j + \lambda_2^2\langle y^2\rangle_j + \lambda_3^2\langle z^2\rangle_j) \tag{7 - 28}$$

根据高斯链的假定，由式

$$S_j' = v_j \quad C - \frac{k}{2}(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) \tag{7 - 29}$$

形变前后的熵增量为

$$\Delta S_j = S_j' - S_j = -\frac{1}{2} v_j k \ (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^3 - 3) \tag{7 - 30}$$

由于方程　　　　　　　　　　N_j 项，所以高斯链交联网络的熵变同其链段数无关，即不同链长的分子链具有同样的熵变函数。体系的总熵变为

$$\Delta S = \sum_{(j)} \Delta S_j = \frac{1}{2} vk(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^3 - 3) \tag{7 - 31}$$

材料的宏观尺寸变化对应于网链的构象状态变化，而高斯链的不同构象具有相同的能量，所以形变过程中理想网络体系的内能不变。功函只是熵的函数:

$$W = \Delta F = - T\Delta S = \frac{1}{2} vkT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^3 - 3) \tag{7 - 32}$$

W 为试样形变时环境对体系做的功，它是拉伸比的函数，以自由能的形式储存起来。称之为应变储能函数。式

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1 \tag{7 - 33}$$

规定了拉伸比只能有两个可以独立变化。使 λ_1 和 λ_2 独立变化，则储能函数可表示为

$$W = \frac{1}{2} vkT \quad \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \frac{1}{\lambda_1^2 \lambda_2^2} - 3 \tag{7 - 32'}$$

2. 状态方程

对橡胶材料施加外力，它将产生相应的形变——应变，这里我们用伸长比 λ 来表征它。另一方面，材料内部将产生反抗外力作用的内力——应力。在平衡状态下，内力的大小与外力相等。由弹性理论可建立起应力与应变之间的关系，其表达式称为状态方程。不均匀材料的应力应变关系是很复杂的，对这一关系的一般性描述将在第九章介绍。这里我们从各向同性的橡胶材料的应变储能函数出发，推导均匀形变条件下状态方程的一般形式。

在均匀应变时，材料的三个主伸长比如图 7 - 11 所示，相应的矩形单元的三个面上作用着三个方向与主应变轴平行的主应力　　　　　　　应力定义为单位面积上的内力，以 t_1，t_2 和 t_3 表示。现在的问题是确定它们与伸长比 λ_1，λ_2 和 λ_3 的关系。

为了简化起见，先让我们考虑只有两个外加力 f_1 和 f_2 的情况，令 $f_3 = 0$。在体积不变的前提下，储能函数由方程　　　　　　　　　　λ_1 增至 $\lambda_1 + d\lambda_1$，外力做的功为

$$dW = f_1 dl$$

所以

$$f_1 = \frac{W}{l} = \frac{W}{\lambda_1}\frac{\lambda_1}{l} \tag{7 - 34}$$

结合式

$$f_1 = \frac{vkT}{l_0} \quad \lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^3 \lambda_2^2} \tag{7 - 34'}$$

为了方便，以材料形变前的截面积 A_0 为标准计算应力，称为习用应力，以 σ 表示。由上式得

$$\sigma_1 = \frac{f_1}{A_0} = \frac{\nu kT}{V_0} \quad \lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^3 \lambda_2^2} \quad = \nu_0 \, kT \quad \lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^3 \lambda_2^2} \qquad (7-35)$$

式中 ν_0 **表示单位体积中所含的网链数。试样形变后垂直于** λ_1 **方向的截面积为原来的** $\lambda_2 \lambda_3$ **倍，所以真实应力** t_1 **为**

$$t_1 = \sigma_1 / \lambda_2 \lambda_3 = \sigma_1 \lambda_1 = \nu_0 \, kT(\lambda_1^2 - \lambda_3^2) \qquad (7-36)$$

同理可导出习用应力 σ_2 **和真实应力** t_2 **的表示式**:

$$\sigma_2 = \nu_0 \, kT \quad \lambda_2 - \frac{1}{\lambda_1^2 \lambda_2^3} \qquad (7-37)$$

$$t_2 = \nu_0 \, kT(\lambda_2^2 - \lambda_3^2) \qquad (7-38)$$

为了得到 t_3 **不为零时的通解，让我们在上述试样上附加一个流体静压力** - p (**即流体静张力** p) p，**于是有**

$$t_1 = \nu_0 \, kT(\lambda_1^2 - \lambda_3^2) + p$$

$$t_2 = \nu_0 \, kT(\lambda_2^2 - \lambda_3^2) + p$$

$$t_3 = p \qquad (7-39)$$

这里 p **可为任意数值，就是说，这时应力的大小是不确定的，只有任何两个主应力之差是确定的，它不受流体静张力的影响。从方程组** p，**即得到状态方程的一般形式**

$$t_1 - t_2 = \nu_0 \, kT(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)$$

$$t_2 - t_3 = \nu_0 \, kT(\lambda_2^2 - \lambda_3^2)$$

$$t_3 - t_1 = \nu_0 \, kT(\lambda_3^2 - \lambda_1^2) \qquad (7-40)$$

在多数实际问题中一个主应力常可从边界条件中获得，其他两个即可由方程组出。实验上至少可使试样一个表面不受力，这样，主应力有确定的数值。下面推导几种特殊实验条件下的应力 - 应变关系。

单向拉伸　使材料在单一方向受力，另外两个方向应力为零试样的拉伸比 λ_1 **定为** λ，λ **小于** 1 **时为负拉伸即单向压缩。根据体积不变的条件，** $\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2}$，**代入式** $t_2 = t_3 = 0$，**则**

$$t_1 = \nu_0 \, kT(\lambda^2 - 1/\lambda) \qquad (7-41)$$

$$\sigma_1 = t_1 / \lambda_1 = \nu_0 \, kT(\lambda - 1/\lambda^2) \qquad (7-42)$$

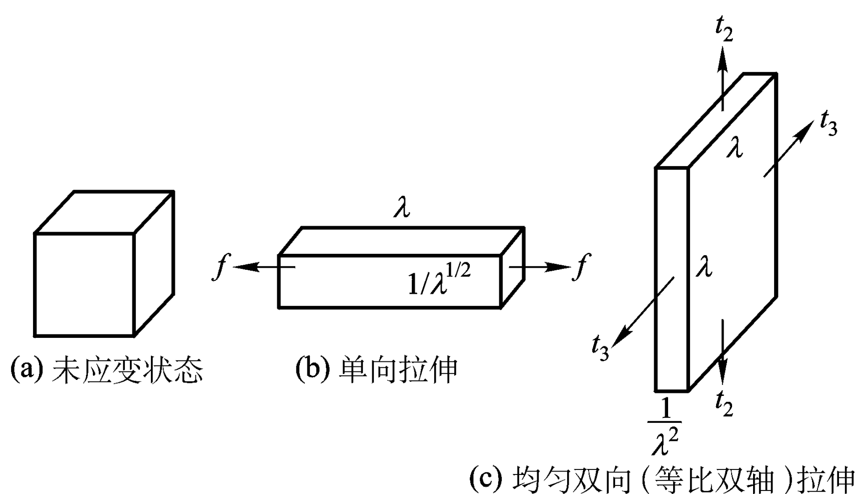


图 7 - 13　**应变类型**

等比双轴拉伸　使材料在两个垂直方向按相等比率拉伸，另一方向上不受力 [**图** 7 - 13　，**这时有**

$$t_1 = 0, \quad \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda, \quad \lambda_1 = \lambda^{-2}$$

代入式(7 - 40)

$$t_2 = t_3 = \nu_0 \, kT(\lambda^2 - 1/\lambda^4) \qquad (7-43)$$

$$\sigma_2 = \sigma_3 = t/\lambda = v_0 kT(\lambda - 1/\lambda^5) \quad (7-44)$$

纯剪切　图 7 - 14 示意了立方体试样在纯剪切情况下的形变。主应力 t_1 使试样产生形变 λ_1，t_2 使 λ_2 在形变中保持为 1，而 t_3 为零。纯剪切实验的拉伸比为

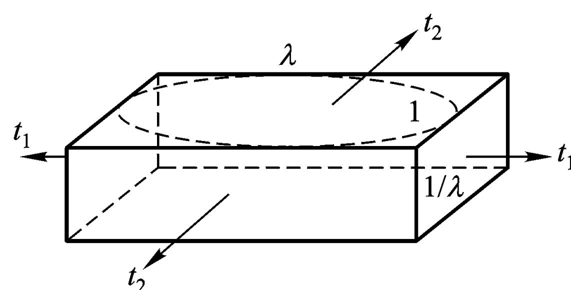


图 7 - 14　纯剪切实验示意图

$$\lambda_2 = 1, \quad \lambda_1 = \lambda, \quad \lambda_3 = \lambda^{-1}$$

代入式(7 - 40)

$$t_1 = v_0 kT(\lambda^2 - 1/\lambda^2)$$
$$t_2 = v_0 kT(1 - 1/\lambda^2) \quad (7-45)$$

习用应力为

$$\sigma_1 = t_1/\lambda_1 = v_0 kT(\lambda - 1/\lambda^3)$$
$$\sigma_2 = t_2/\lambda_2 = t_2 \quad (7-46)$$

简单剪切　对于单位体积的试样的简单剪切作用如图 7 - 15 所示，在平行于平面 xOz 的应力　　　　t_{xy} 作用下，材料发生剪切应变。剪切应变的大小由倾斜角　的正切来定义:

$$\gamma = \tan \quad (7-47)$$

在 z 方向没有应变，相应于该方向的拉伸比为 1。应变储能函数
了得到简单剪切作用的状态方程，需要把剪切应变同拉伸比对应起来。如图 7 - 16 所示，简单剪切作用相当于纯剪切加转动的综合作用，应变椭圆长轴的拉伸比 λ 随切应变发生变化。当剪切倾斜角非常小时，长轴拉伸方向近似为 45°角的方向，在　较大时，主拉伸比方向同　有关系。通过几何分析可以证明

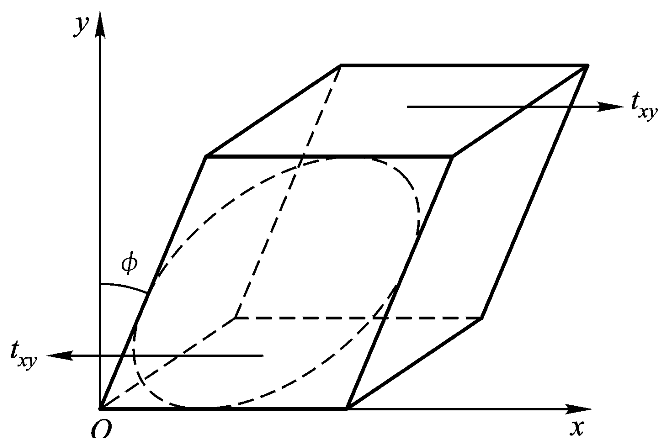


图 7 - 15　简单剪切示意图

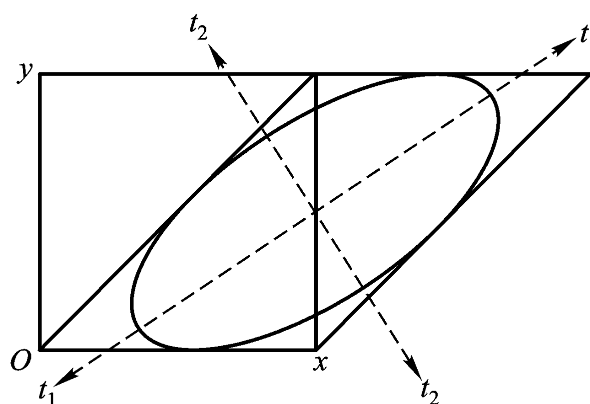


图 7 - 16　剪切应变中主轴的倾斜

$$\gamma = \tan \quad = \lambda - \frac{1}{\lambda} \quad (7-48)$$

使 $\lambda_1 = \lambda$，$\lambda_2 = 1$，则 $\lambda_3 = \lambda^{-1}$，代入储能函数表达式

$$W = \frac{1}{2} v_0 kT \left(\lambda^2 + \frac{1}{\lambda^2} - 2\right) = \frac{1}{2} v_0 kT\gamma^2 \quad (7-49)$$

简单剪切的储能是由于剪切应力 t_{xy} 引起的，于是

$$t_{xy} = \mathrm{d}W/\mathrm{d}\gamma = v_0 kT\gamma \quad (7-50)$$

上式表明剪切应力正比于剪切应变。就是说，在简单剪切实验中，统计理论预期橡胶材料服从

胡克定律。以 G 表示剪切模量，由式

$$G = \nu_0 kT \tag{7-51}$$

即剪切模量正比于绝对温度和单位体积内的交联网链数。网链数随交联程度的增高即随网链长度的缩短而增加。如果网链的数均分子量为 M_c，试样密度为 ρ，则

$$\nu_0 = \rho N_A / M_c$$

$$G = \rho RT / M_c \tag{7-52}$$

这里 N_A 和 R 分别为阿伏伽德罗常数和气体常数。

由式

比例关系。这一关系也可由连续介质力学分析导出，称之为新胡克定律。在小形变时，该式可转化成胡克定律的形式。拉伸应变定义为

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \lambda - 1 \tag{7-53}$$

代入方程

$$\sigma = G \left((1+\varepsilon) - \frac{1}{(1+\varepsilon)^2} \right)$$

当 $\varepsilon \ll 1$ 时，$(1+\varepsilon)^{-2} = 1 - 2\varepsilon + 3\varepsilon^2 + \cdots \approx 1 - 2\varepsilon$，代入上式得

$$\sigma = 3G\varepsilon \tag{7-54}$$

所以，小形变时拉伸应力正比于应变，拉伸模量 G，是剪切模量的三倍，这是不可压缩固体材料的必然结果 $\nu_0 kT$”为剪切模量。

7.2.3 关于统计理论的一般校正

为了处理问题方便，在储能函数的推导过程中引入了若干简化假定。包括交联点具有确定的空间位置、网链的均方末端距为 Nb^2、所有网链均为有效交联以及体积不变等简化。这些理想化假定在实际的橡胶材料体系中是难以保证的。体积的变化将关系到内能的变化，将在第三节讨论。这里，在网链仍为高斯链，即网链构象熵由式

假定一般校正。

当网链联结点固定在空间的特定位置上时，导出的构象熵表达式

交联点并不固定，它要参与有关链单元或链节的微布朗运动。试样发生形变后，交联点在仿射形变的情况下仍可能在其平衡位置附近发生运动。James 和 Guth 严格地处理了这种联结点的运动问题。他们假定只有试样表面上的交联点是固定的，内部的所有交联点都可在交链网络的限制下发生位置涨落。经过复杂的数学推导可证明：高斯链网络中任何交联点的位置分布可用高斯概率函数描述，交联点位置的平均值同网络应变无关；根据交联点的位置涨落计算出的网链的平均力与把交联点固定在其平均位置上的情况相同，而整个网络的平均力同所有交联点固定在平均位置上的情况相同。就是说，考虑交联点位置的涨落与否都不改变试样的储能函数的形式。

网链的均方末端距与无结点的自由链的均方末端距相等意味着含 N 个统计链段的网链的 $\langle R^2 \rangle = Nb^2$。这就要求交联前后分子链的构象状态不变。实际上，交联过程不可能是瞬时完成

的，网链的构象状态在交联过程中要发生变化。一方面，发生交联时交联点将在与链 - 张力有关的有效张力作用下移动到它的新的平衡位置；另一方面，随着交联点的逐步增加使交联点的平衡位置不断变化。这样，在交联完成后，所有交联点连同分子网链将达到一个新平衡状态。这就使得分子网链的均方末端距不一定等于原来的 Nb^2。因此需要对储能函数进行末端距校正。

考虑含有统计链段数为 N_j 的一组高分子网链，其一端在原点、另一端在 $x, y, z)$
象熵为式
在未应变状态下材料是各向同性的，所以

$$\langle x^2\rangle_j = \langle y^2\rangle_j = \langle z^2\rangle_j = \frac{1}{3}\langle R_j^2\rangle$$

但考虑到交联过程可能引起网链构象变化， $R^2\rangle$ N_jb^2，方程
重新推导。由式

$$\Delta S_j = S_j' - S_j = -\frac{1}{2}\nu_j k\frac{\langle R_j^2\rangle}{\langle R_j^2\rangle_0}(\lambda_1^2+\lambda_2^2+\lambda_3^2-3) \tag{7-55}$$

式中 $\langle R_j^2\rangle_0 = N_jb^2$，为含 N_j 个统计链段的自由链的均方末端距， $R_j^2\rangle$ 为实际交联网链的均方末端距。如果整个网络体系中含有不同长度的分子网链，则形变前后的总熵变为

$$\Delta S = \sum_{(j)}\Delta S_j = -\frac{1}{2}k\sum_{(j)}\nu_j\frac{\langle R_j^2\rangle}{\langle R_j^2\rangle_0}(\lambda_1^2+\lambda_2^2+\lambda_3^2-3)$$

$$= -\frac{1}{2}\nu k\frac{\langle R^2\rangle}{\langle R^2\rangle_0}(\lambda_1^2+\lambda_2^2+\lambda_3^2-3) \tag{7-56}$$

其中

$$\frac{\langle R^2\rangle}{\langle R^2\rangle_0} = \sum_{(j)}\frac{\nu_j}{\nu}\frac{\langle R_j^2\rangle}{\langle R_j^2\rangle_0}$$

是交联网链与相应链长的自由链的均方末端距的比值的平均值。末端距校正后单位体积橡胶的储能函数为

$$W = -T\Delta S = \frac{1}{2}\nu_0 kT\frac{\langle R^2\rangle}{\langle R^2\rangle_0}(\lambda_1^2+\lambda_2^2+\lambda_3^2-3) \tag{7-57}$$

图 7 - 17 是高分子交联前后的结构示意图。线型分子形成交联网络时具有结构缺陷。除了有效交联网链之外，还有自由链端、封闭环等不贡献弹性的部分。此外，网链之间的环套结构将形成有效的物理缠结，相当于实际交联点数的增加。

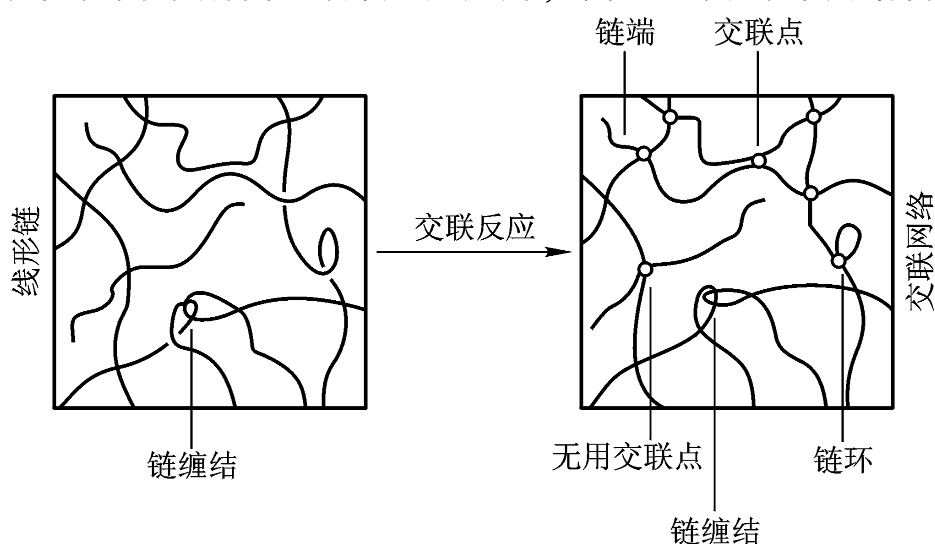


图 7 - 17　线型大分子链交联成无限交联网络的示意图

Flory 讨论了自由悬吊链端的情况。设聚合物的密度为 ρ，交联前线型分子的数均分子量为 M_n，则单位体积中的分子物质的量为 ρ/M_n，交联后每个线型分子两端形成悬吊链，单位体积中的悬吊链物质的量为 $2\rho/M_n$。如果网链和悬吊链的平均分子量为 M_c，那么单位体积中有效交联网链数为：

$$\nu_e = N_A \quad \frac{\rho}{M_c} - \frac{2\rho}{M_n} \quad = \frac{N_A\rho}{M_c} \quad 1 - \frac{2M_c}{M_n} \tag{7-58}$$

以 ν_e 代替原来的 ν_0，则有

$$W = \frac{1}{2}RT\frac{\langle R^2\rangle}{\langle R^2\rangle_0}\frac{\rho}{M_c} \quad 1 - \frac{2M_c}{M_n} \quad (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \tag{7-59}$$

从上述讨论中我们看到，对统计理论进行末端距和悬吊链两项校正使储能函数增加了 $R^2\rangle/\langle R^2\rangle_0$ 与 $-2M_c/M_n)$

$$G = \frac{\rho RT}{M_c}\frac{\langle R^2\rangle}{\langle R^2\rangle_0} \quad 1 - \frac{2M_c}{M_n} \tag{7-60}$$

则储能函数及由此推导的状态方程同校正前形式上相同，只需把 G 重新定义即可。在实际应用中，G 可作为一个同网络结构有关的调节参数处理，其意义为剪切模量。

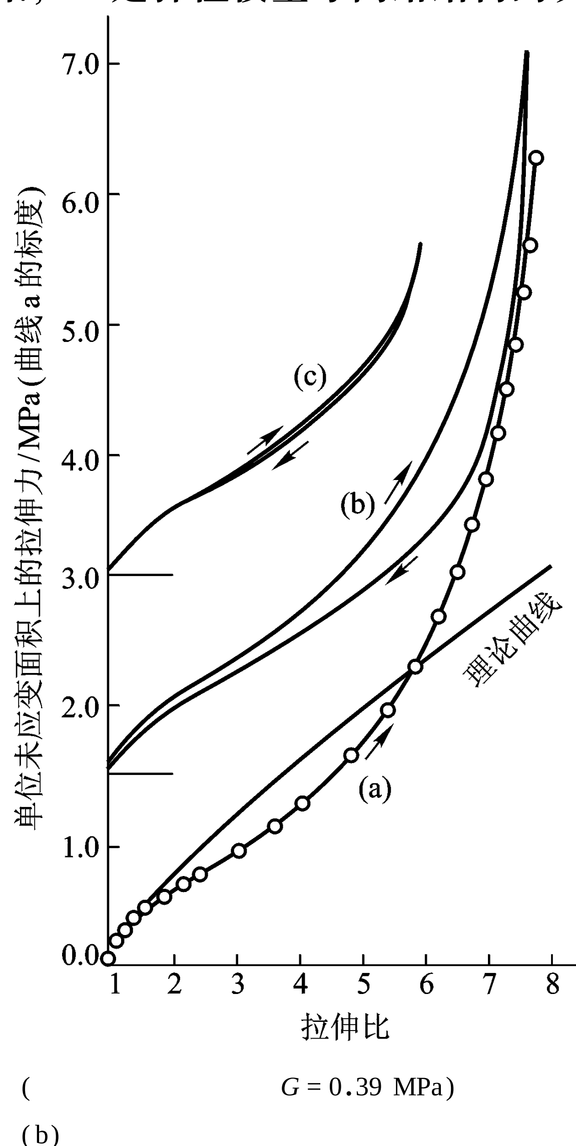
第三节 弹性理论的实验评价与改进

7.3.1 实验评价

统计理论从等效无规飞行链的构象熵出发，导出了橡胶材料在平衡态形变时的状态方程。对该理论的实验评价包括两个方面，一是应力与拉伸比的关系，一是弹性模量与网络结构的关系。后种关系比较复杂，业已提出了多种网络缺陷的校正问题。这里把同链结构有关的模量 G 作为调节参数，对应力与拉伸比的关系予以评价。为了便于比较，各实验所用试样均为含硫量 8% 的硫化天然橡胶。其他橡胶类材料的实验结果与此类似。

单向拉伸 单向拉伸实验比较简单，把长方体试样拉伸，拉伸比与拉伸力可直接测定。图 7-18 是天然橡胶的单向拉伸实验数据与方程

在 λ 约小于 1.5 倍时，理论与实验相符，在 λ 较大时，理论同实验有较大偏离。一般对此解释为在高拉伸比下高斯函数不再适用，不能处理大形变问题。



($G = 0.39$ MPa)

(b)

图 7-18 单向拉伸实验数据

等比双轴拉伸 这种应变类型可通过橡胶薄片的膨胀来实现。具体方法是将一圆形试片的周围夹住，在其一面施以气体压力使之向另一面突出，整个圆片面积发生膨胀。虽然试片上的应变在整个表面是不均匀的，但在试片中心

定橡胶片中心附近对称的两个标记点间的圆弧长度可求得拉伸比 λ_2，而中心区域截面上单位长度的张力可由下式计算：

$$f = \frac{1}{2}rp \tag{7-61}$$

式中 r 为中心附近的曲率半径，p 为膨胀压力。

如果试片原始厚度为 d_0，则膨胀后单位长度试片的截面积等于膨胀后试片的厚度 $d_0\lambda_1 = d_0\lambda_2^{-2}$，所以 f 与真应力 t_2 有下述关系

$$f = t_2 d_0 \lambda_2^{-2}$$

或

$$f/d_0 = t_2\lambda_2^{-2} \tag{7-62}$$

将式

$$f/d_0 = G(1-\lambda_2^{-6}) \tag{7-63}$$

该式表明，试片上对应于单位未应变厚度的张力在 λ 较小时随 λ 的增加而增大，在较大的 λ 下，f 对伸长不敏感，λ 大于 2.0 以上时 f 基本上同伸长无关。注意 f/d_0 的单位与应力的单位不同，因为式　　f/d_0 值随 λ_2 的变化。直到 $\lambda_2\approx3.0$ 时，理论均能同实验有较好的符合，在此之后出现偏离。同时，参数 G 的数值同由单向拉伸曲线起始部分所得的数值完全一致。

等效单轴压缩　单轴压缩实验难度较大。从应变效果考虑，它同等比双轴拉伸的情况相同。因此可由薄片试样的膨胀实验的张力 f 的数值计算相当于单轴压缩应变的等效压缩力。根据式　　t_2 和 t_3 为

$$t_2 = t_3 = \lambda_2^2 f/d_0$$

叠加一个流体静张力 $-p=-t_2$，使张力 t_2 和 t_3 减小到零，则 t_1 由零降至 $-t_2$。因此有

$$t_1 = -\lambda_2^2 f/d_0 \tag{7-64}$$

薄片未应变前的平面的单位面积形变后变为 λ_2^2，所以等效习用应力为

$$\sigma_1 = t_1\lambda_2^2 = -\lambda_2^4 f/d_0 \tag{7-65}$$

由体积不变条件可知 $\lambda_1 = \lambda_2^{-2}$。因此可由双轴拉伸实验数据 f 和 λ_2 计算等效单轴压缩的 σ_1（或 t_1）　λ_1。图 7-20 为等效单轴压缩的习用应力与压缩比 λ_1 的关系，一并画出图 7-18 中单向

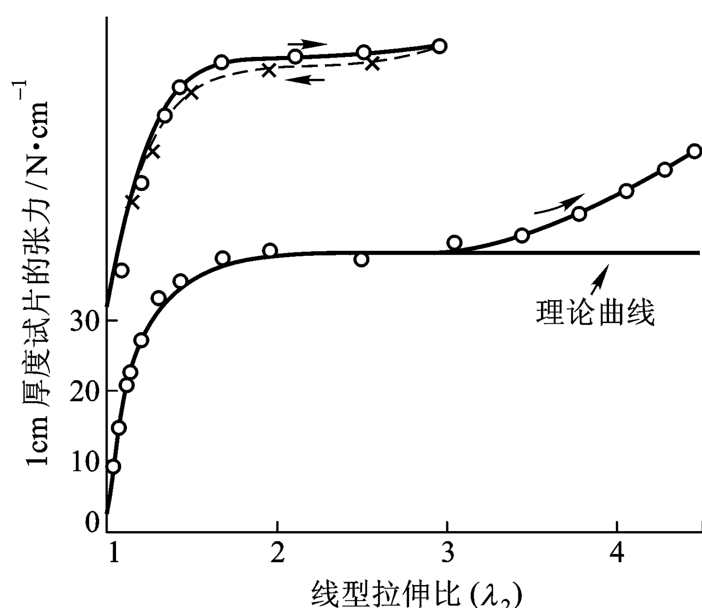


图 7-19　两维
(7-63)　　$G=0.39$ MPa)

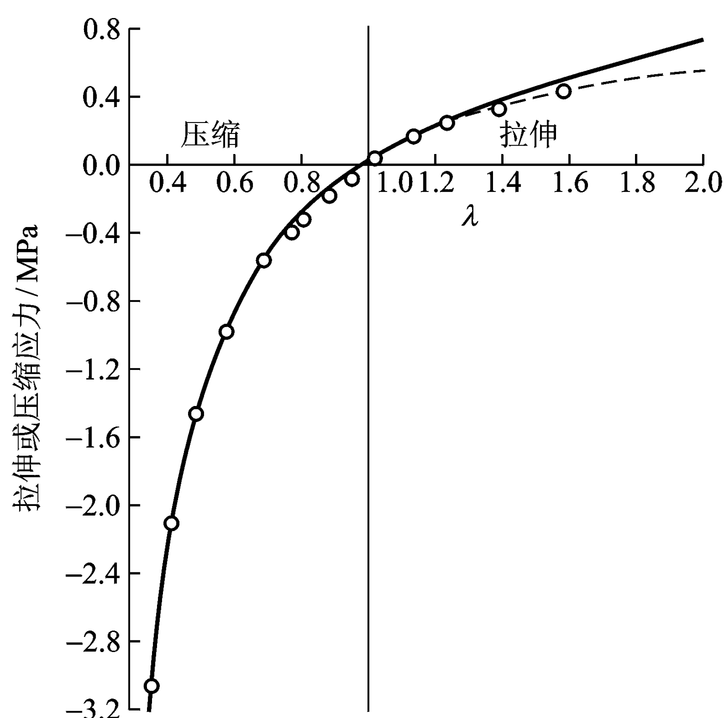


图 7-20　整个拉伸和压缩曲线　$G=0.39$ MPa)

拉伸曲线的开始部分。表明单轴压缩的实验结果同理论符合得很好，且与单轴拉伸实验符合同一关系，在通过原点时没有不连续性。

纯剪切 纯剪切要通过橡胶试片纵向拉伸且使其横向保持不变 $\lambda_2 = 1$) $\lambda_2 =$ 1，拉伸时理应在试片横向施加外力 f_2。但实际上，可采用横向长度比拉伸方向长度大得多的“宽”试片做实验，这时横向力可由夹具的束缚自动产生而不必另外施加外力。拉伸后宽试片的应变分布如图 7 - 21 所示，除了邻近自由边处之外，试样中部的一组长条的应变基本上是均匀的，每个长条都相当于 $\lambda_2 = 1$ 的情况。这时可把试样的 λ_2 看作 1，从而可直接由宽试片的拉伸实验获得纯剪切状态的数据。图 7 - 22 所示为 σ_1 和 λ_1 的实验结果同由方程
结果的比较。在小形变时，理论同实验相吻合，在 λ 大于 1.5 倍之后出现偏差，但偏差程度相对的小一些。这里 G 仍采用与前面同样的数值。

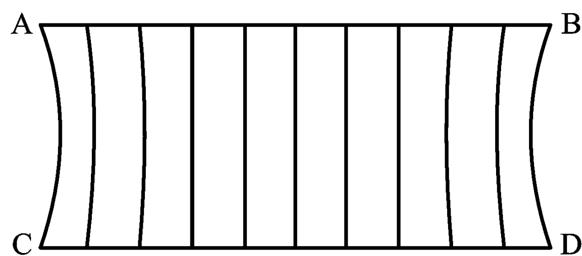


图 7 - 21 宽试片拉伸时的应变分布

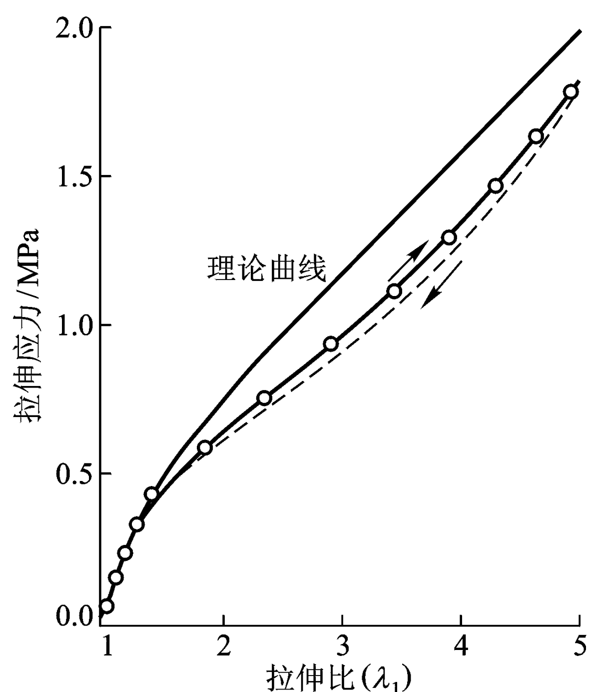


图 7 - 22 宽试片

$\sigma_1 = G(\lambda_1 - 1/\lambda_1^3)$ $G = 0.39$ MPa)

等效剪切 切应变和切应力的等效值可由纯剪切的主拉伸比 λ_1 和应力 σ_1 的数值计算。切应变的计算方法已由式 W 解出。在纯剪切情况下，λ_2 不变，只有 λ_1 方向上的拉伸力做功。在拉伸比增加 $d\lambda_1$ 时，单位体积的变形功为

$$dW = \sigma_1 d\lambda_1$$

而简单剪切的形变功完全通过 t_{xy} 实现。在切应变等效增量为 $d\gamma$ 时，功的增量为

$$dW = t_{xy} d\gamma$$

这两个表达式数值必然是相等的，所以

$$t_{xy} = \sigma_1 \frac{d\lambda_1}{d\gamma} \tag{7 - 66}$$

由式

$$\frac{d\lambda_1}{d\gamma} = \frac{\lambda_1^2}{1 + \lambda_1^2} \tag{7 - 67}$$

代入式

$$t_{xy} = \frac{\sigma_1 \lambda_1^2}{1 + \lambda_1^2} \tag{7-68}$$

图 7 - 23 对比了由纯剪切实验数据按式

公式　　γ 高达 1 时

系一致，在更高的应变区出现偏离。

上述几种特殊情况下的实验数据可由方程

的 $t_1 - t_2$ 同 $\lambda_1^2 - \lambda_2^2$ 应为线性关系，其斜率为 G。图 7 - 24 所示为转化成真实应力后的实验数据同理论的比较。可以看到，在较大形变区实验均偏离理论结果，随应变量的减小，三条实验曲线均向理论直线靠拢。

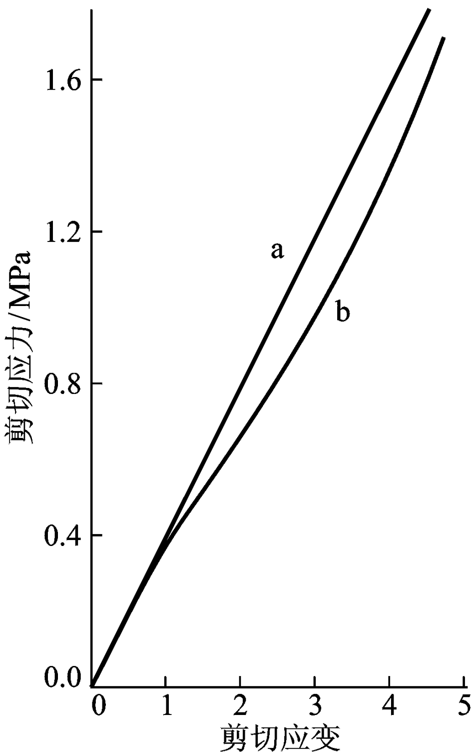


图 7 - 23　从图 7 - 22 计算的等效剪切数据同理论

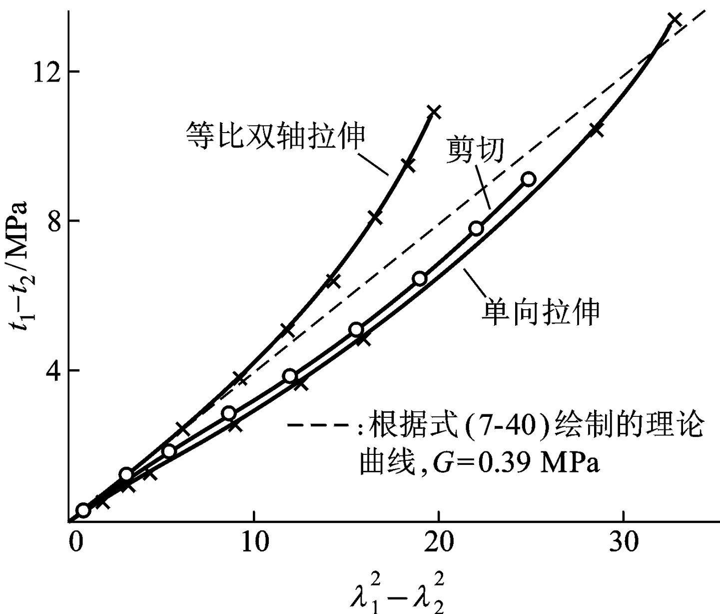


图 7 - 24　$t_1 - t_2$ 同 $\lambda_1^2 - \lambda_2^2$ 的关系图

(

总结实验结果可得的基本结论是：第一，尽管在数据处理中把 G 作为调节参数，但对于同一种试样在不同的试验条件下 G 具有相同的数值。表明 G 的确是只同网络结构有关而同应变状态无关的参数。这与统计理论的预言一致。第二，在比较小的形变范围内，实验测得的应力与应变的关系同统计理论相吻合，尤其是等效单向压缩的数据在实验所包含的所有压缩比范围内同理论完全一致，且能同拉伸曲线平滑地衔接，没有任何不连续性，反映了统计理论至少在描述小形变问题上是十分成功的。第三，在中等形变区和高形变区统计理论同实验出现偏离。突出地反映在拉伸曲线的上翘。这时必须对统计理论进行修正。

建立在分子链末端距服从高斯分布基础上的橡胶弹性理论的重要意义在于首次从分子结构出发推导了橡胶的储能函数与状态方程，能够预示各种不同应变类型下材料的弹性特征。统计理论抓住了高分子的突出的熵效应的本质，把弹性模量同分子结构联系起来，为橡胶弹性提供了准分子水平的解释。理论在较大形变区同实验结果有偏差，并不意味着统计方法本身有问题，而是模型过于简化的缘故。一般认为，在高拉伸区材料可能出现应变诱发结晶，它势必造

成模量的剧烈增加。另一重要影响是高分子链的有限伸张性问题：服从高斯分布的分子链的末端距可以是无限大，但实际上自由连接链的最大伸长只能达到 Nb，这时构象数为 1，大于这一极限值的构象数为零。用高斯分布函数描述高分子链构象分布，势必对具有较大的末端距的分子链的构象数估计过高，从而使分子链伸长时熵变的计算结果偏低。这种偏差将随着试样的应变增加而增大。就是说，高斯链只适用于较小形变状态，这同实验评价的结果是一致的。

7.3.2　内能效应

理想的交联网络不涉及内能问题，就是说，把内能与形变无关作为理想弹性体的前提条件之一。橡胶类材料实际上并不满足这一条件，高分子链的不同构象具有不同的构象能，构象变化势必引起能量的变化。从热弹性数据已经看到，内能的变化并不严格为零。为了完整地了解橡胶弹性的本质，必须考虑内能对弹性的贡献。

由橡胶弹性的热力学分析我们得到在恒容条件下有

$$f=\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V}+T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,V}=f_u+f_s$$

原则上可由恒容条件下的热弹性实验数据直接测定内能随 l 的变化。为了方便，用内能对力的贡献的分数来表征内能的变化，因此把上式写成下列形式

$$\frac{f_u}{f}=1-\left(\frac{\partial\ln f}{\partial\ln T}\right)_{l,V}\tag{7-69}$$

实际上在恒容条件下进行实验是十分困难的。尽管已有人完成了恒容、恒长下张力与温度关系的测定，但更多的内能效应测定是在恒压下实验或通过间接实验完成的。主要由以下公式计算内能对弹性力的贡献

$$\frac{f_u}{f}=1-\frac{T}{f}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{l,V}\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{l,T}+\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,P}\right]\tag{7-70}$$

$$\frac{f_u}{f}=1-\frac{T}{f}\left[\alpha l\frac{K_l}{K_V}\left(\frac{\partial f}{\partial l}\right)_{T,P}+\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,P}\right]\tag{7-71}$$

$$\frac{f_u}{f}=1-\frac{\alpha T}{3}\left(\frac{\partial\ln f}{\partial\ln l}\right)_{T,P}-\left(\frac{\partial\ln f}{\partial\ln T}\right)_{l,P}\tag{7-72}$$

$$\frac{f_u}{f}=\frac{\mathrm{d}\ln\langle R^2\rangle_0}{\mathrm{d}\ln T}\tag{7-73}$$

$$\frac{f_u}{f}=1-\left(\frac{\partial\ln f}{\partial\ln T}\right)_{l,P}-\frac{\alpha f}{\lambda^{*3}-1}\tag{7-74}$$

$$\frac{f_u}{f}=1-\left(\frac{\mathrm{d}\ln G_0}{\mathrm{d}\ln T}\right)_{l,P}-\frac{\alpha T}{3}\tag{7-75}$$

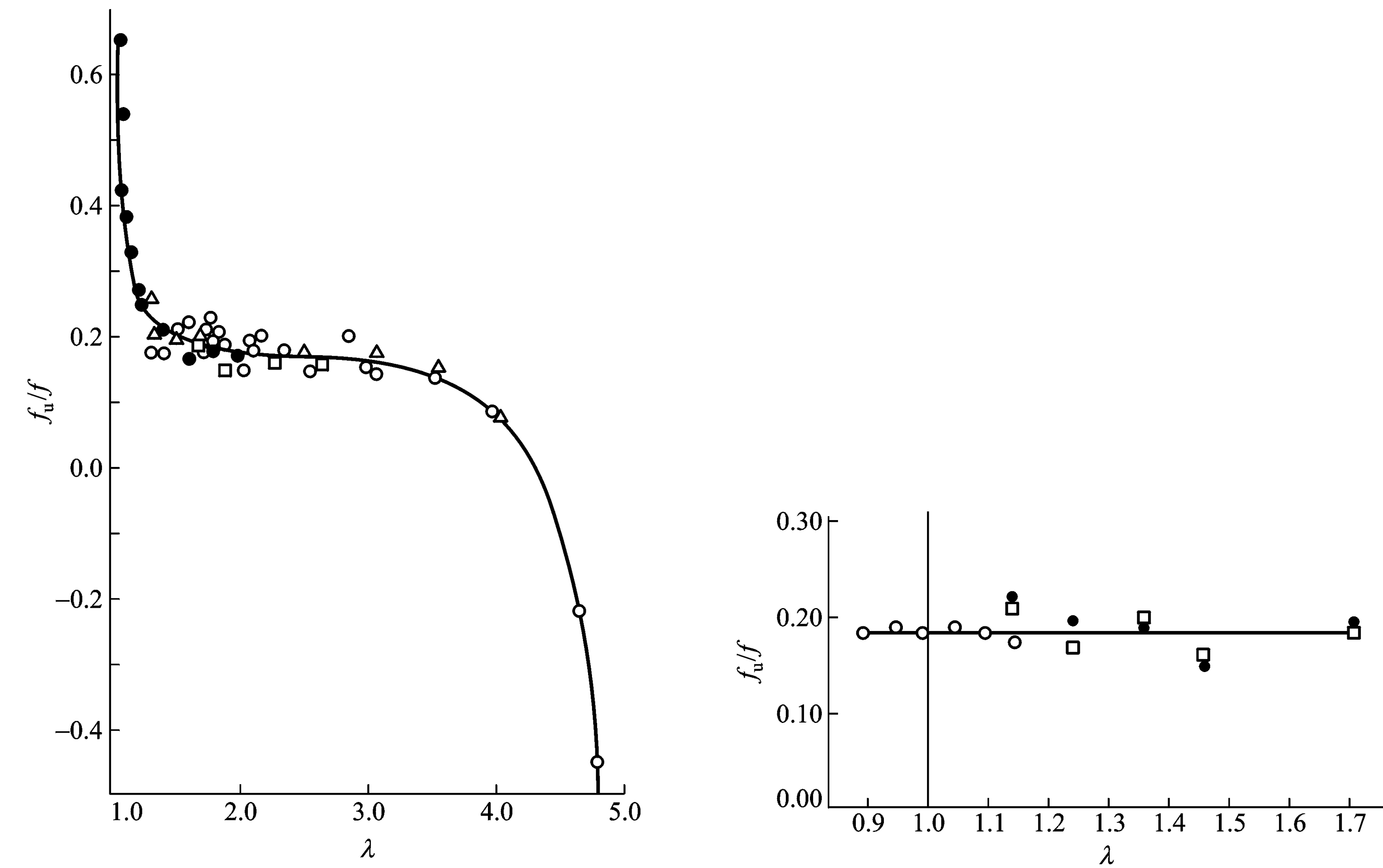
式中 α，K_V 和 K_l 分别为材料的等压膨胀系数、等温体压缩系数和线压缩系数，由下式定义：

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{l,P}=\alpha;\quad-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{l,T}=K_V;\quad-\frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial p}\right)_{V,T}=K_l$$

$\lambda^*=\lambda(V_0/V)^{1/3}$，在实际数据处理中，常 λ 以代替；G_0 为剪切模量。

图 7 - 25 为不同作者对天然橡胶的 f_u/f 同 λ 的关系的测试结果。表明在一定范围内 f_u/f 值基本是一个平台，但在较大拉伸比或很低拉伸比下 f_u/f 的数值有很大变化。前者可合理地

解释为应变诱发结晶引起的，而后者不能从理论上预料到，因而认为是实验问题。因橡胶试样缺乏完全的形变可逆性，造成未应变长度 l_0 的数值不能准确确定。在低应变时，它可引入较大的误差。有人设计了测量恒定应力下长度随温度的变化来间接计算应力与温度关系的方法，成功地避免了这种效应。图 7 - 26 是改进方法后的测试结果，证明 f_u/f 同应变大小无关，且单轴压缩与拉伸的结果一致。



△：Roe 和 Krigbaum

○：Smith，Greene，和 Ciferri

□：Ciferri

●：Shen 等人

图 7 - 25　f_u/f 对应变的表观依赖性

图 7 - 26　单向拉伸和单轴压缩下的 f_u/f 同 λ 的关系

总结 f_u/f 的测试结果表明各种真实弹性材料的内能对弹性力的贡献一般都不为零。对天然橡胶而言，不同作者在不同条件下的实验结果表明 f_u/f 的数值在 0.1 至 0.2 之间。可见能量对弹性的贡献是不容忽视的。理想网络的统计理论的出发点是内能的变化为零，却导出了可描述小形变行为的正确的应力 - 应变关系。这种现象可由下式说明：

$$f_s = f(1 - f_u/f) = A_0 G'F(\lambda)$$

$$f = \frac{A_0 G'}{1 - f_u/f} F(\lambda) = A_0 GF(\lambda)$$

$F(\lambda)$ G 看成是调节参数，它实际上包含了内能对应力的贡献。因为 f_u/f 的数值在一定范围内为一常数，所以 f 同 λ 的基本关系 $F(\lambda)$ 改变。

7.3.3 弹性理论的改进

在橡胶弹性的统计理论处理中做了若干简化假定。对这些假定的一般校正归结为对 G 的精细解释，并不改变应力 - 应变关系的基本形式。因此，建立更符合实际情况的模型以期描述橡胶在大形变时的弹性行为的关键问题是橡胶的分子网链的有限伸张性问题，更严格的处理还应包括分子链的非仿射形变及结晶效应与缠结效应等问题。已经有若干工作对弹性理论进行了不同程度的改进。这里不拟对各种理论做全面的介绍与评价，只通过两个具体实例的简介以期对橡胶弹性理论的改进的基本思想、发展方向与前景有所了解。

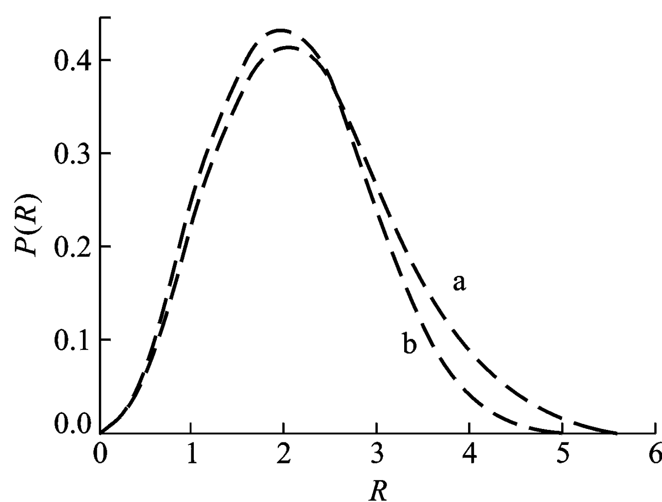
对于一个自由连接链，Kuhn 用先验概率的方法研究键矢量的取向分布，得到末端分布函数如下式

$$\ln \Phi(R, N) = 常数 + N\left(\frac{R}{Nb}\beta + \ln\frac{\beta}{\sinh\beta}\right) \tag{7-76}$$

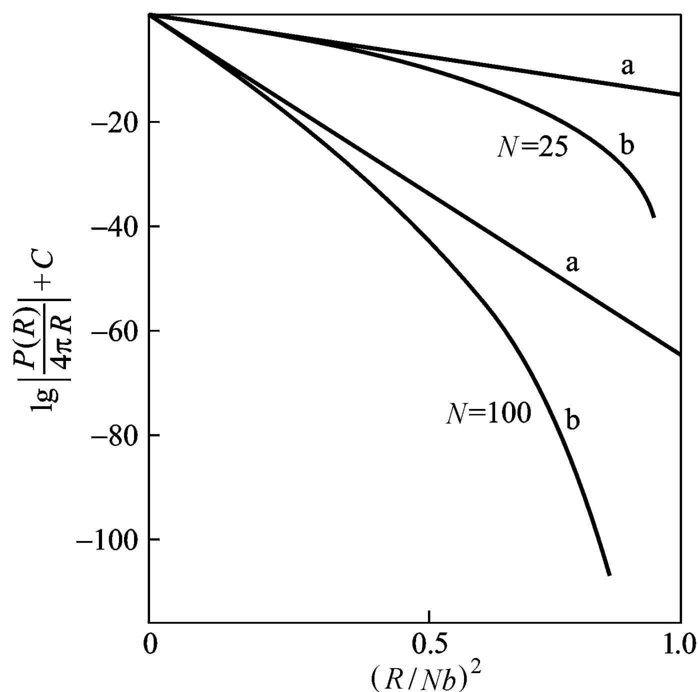
其中
$$\beta = L^{-1}\left(\frac{R}{Nb}\right)$$
为反 Langevin 函数，对它做级数展开得到 $\ln \Phi$ 的展开式为

$$\ln \Phi(R, N) = 常数 - N\left[\frac{3}{2}\left(\frac{R}{Nb}\right)^2 + \frac{9}{20}\left(\frac{R}{Nb}\right)^4 + \frac{99}{350}\left(\frac{R}{Nb}\right)^6 + \cdots\right]$$

高斯分布对应于展开式的第一项，为 $R/Nb \ll 1$ 的情况。就是说，只有末端距较小时高斯分布函数才是适用的。图 7 - 27，图 7 - 28 对分别由高斯函数和方程(7 - 76)
在 R 处的壳层概率做了比较。可以看到在 R/Nb 较大时后者的概率较小，当采用对数坐标时这种差别尤其显著。



(
图 7 - 27 $b = 1$ 时，大链节无规链的分布函数 $P(R)$



(
图 7 - 28 25 链节和 100 链节无规链的概率密度函数

由方程(7 - 76) R 时的构象熵，进而计算弹性力，得到以下结果

$$S = C - kN \frac{R}{Nb}\beta + \ln \frac{\beta}{\sinh \beta} \tag{7 - 77}$$

$$f = - T \frac{S}{R} = \frac{kT}{b} L^{-1} \frac{R}{Nb} \tag{7 - 78}$$

当 R/Nn 1 时，$L^{-1}(R/Nb) \approx 3R/Nb$，式 7 - 78)

7 - 22)　　7 - 78)

R 很小时 f 正比于 R 而在 R 较大时 f 正比于关于 R 的反 Langevin 函数。图 7 - 29 是拉伸力与 R/Nb 的关系。拉伸分数较大时，f 曲线明显上翘，体现了分子链的有限伸张性或非高斯性。

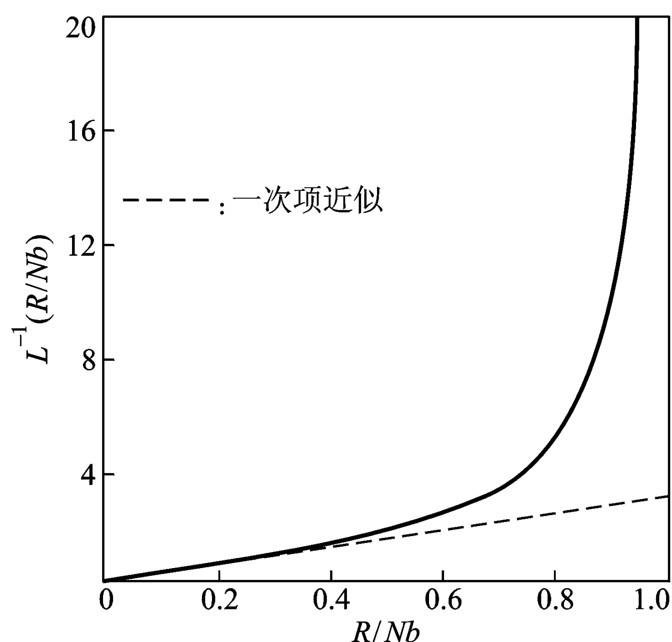


图 7 - 29　无规链的力 - 拉伸比关系（方程式 7 - 78）

非高斯链的末端分布函数以及构象熵不具简单的函数形式。由此处理非高斯交联网络问题面临着难以克服的数学困难，必须进行简化假设才行。回溯到高斯网络的统计处理，由于高斯分布函数的 x，y，z 三个变量是可以分离的，所以末端距可通过三个分量分别计算，每个分量应变前的平均值均为 $\langle R^2\rangle_0/3$。进一步把高斯网络虚拟为末端方向分别平行于 x，y，z 三个坐标轴的三组高斯链，单位体积中所含每组链的个数均为 $v_0/3$，而链的均方末端距均为 $\langle R^2\rangle_0$，对网络熵变计算，结果同由高斯网络直接计算的结果完全等同。James 和 Guth 把这一概念推广到非高斯网络体系，提出了三链模型。该模型以满足式　　v_0 个网链平均分配到三个链组中，三链的末端向量分别与 x，y，z 轴平行且末端距为 R_0。在仿射形变的前提下，可方便地处理非高斯链的网络熵变问题。

由于链组是独立的，所以网络的熵是每个链组的熵的加和。材料的三个拉伸比为 λ_i $(i = 1,2,3)$

$$\Delta S = -\frac{v_0}{3} kT \sum_{i=1}^{3} \frac{R_0\lambda_i}{Nb} L^{-1} \frac{R_0\lambda_i}{Nb} + \ln \frac{L^{-1}(R_0\lambda_i/Nb)}{\sinh L^{-1}(R_0\lambda_i/Nb)} + 常数 \tag{7 - 79}$$

由此可求出应变储能函数 W 和状态方程。假定体积不变，$\lambda_1\lambda_2\lambda_3 = 1$，以及 $R_0 = N^{1/2} b$，则可导出

$$t_i - t_j = \lambda_i \frac{W}{\lambda_i} - \lambda_j \frac{W}{\lambda_j}$$

$$= \frac{v_0 kT}{3} N^{1/2} \lambda_i L^{-1} \frac{\lambda_i}{N^{1/2}} - \lambda_j L^{-1} \frac{\lambda_j}{N^{1/2}} \tag{7 - 80}$$

对于单向拉伸的特殊情况，$\lambda_1 = \lambda$，$\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-\frac{1}{2}}$，$t_2 = t_3 = 0$，代入上式得

$$t_1 = \frac{v_0 kT}{3} N^{1/2} \lambda L^{-1} \frac{\lambda}{N^{1/2}} - \lambda^{-1/2} L^{-1} \frac{1}{N^{1/2}\lambda^{1/2}} \tag{7 - 81}$$

$$\sigma_1 = t_1/\lambda_1 = \frac{v_0 kT}{3} N^{1/2} L^{-1} \frac{\lambda}{N^{1/2}} - \lambda^{-3/2} L^{-1} \frac{1}{N^{1/2}\lambda^{1/2}} \tag{7 - 82}$$

在小形变时 $\lambda L^{-1}(x) \approx 3x$，方程 7 - 80)　7 - 81)　7 - 82)

高斯网络的弹性公式是非高斯网络理论在 Rn Nb 时的特例。

非高斯网络弹性理论含有两个参数 ν_0 和 N，就物理意义而言，它们是密切相关的。ν_0 由网链分子量 M_c 确定　　　　　　　　　　　　　　　　M_c 同时也确定了它的等效无规链段数 N 的数值。图 7 - 30 是选择 ν_0 和 N 值用方程 7 - 82)
论在高拉伸区能有良好的拟合，在低拉伸区造成了一定偏差。显然，用非高斯链统计理论来描述实验曲线，就其一般特点来说要比高斯链模型

宋名实从另一个角度处理橡胶网络弹性问题。把网络划分为交联链组和缠结链组，推导链组的末端分布函数，进而得到以下形式的储能数表达：

$$W = C_1(I_1 - 3) + C_2 \ln(I_1/3) + C_3(I_1^2 - 3^2) + C_4 \ln I_3 \tag{7-83}$$

其中

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$$

$$I_3 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2$$

式中 C_1 是与化学交联网和物理交联网的独立有效高斯链　　　　　　　　　　C_3 是与两种网络中独立的有效非高斯链　　　　　　　　C_2 和 C_4 分别是同缠结效应和体积效应有关的参数，体积不变的条件下，第四项消失。在单向拉伸时，由式 7 - 83)
程：

$$\sigma = 2(\lambda - \lambda^{-2}) \left[C_1 + C_2 \Big/ \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda}\right) + 2C_3\left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda}\right) \right] \tag{7-84}$$

上式已由多种实际体系得到验证。图 7 - 31 为硫化程度不同的丁苯橡胶(SBR)
系，理论同实验符合。

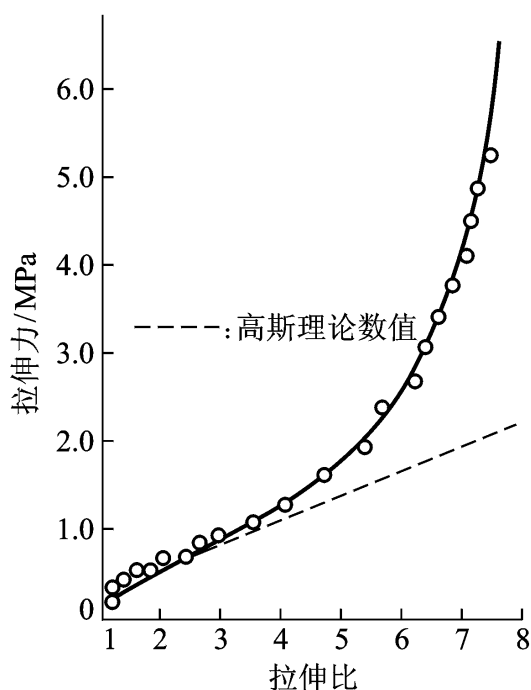


图 7 - 30　采用 $\nu_0 kT = 0.273$ MPa，$N = 75$，拟合实验数据

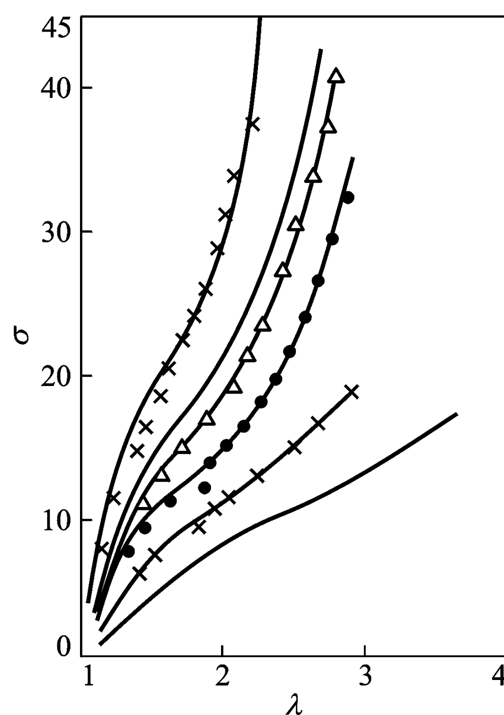


图 7 - 31　SBR 硫化胶的应力 - 应变曲线

第四节　唯 象 理 论

唯象理论从实验现象出发建立描述橡胶的一般性质的数学表示式而不涉及分子结构，其主要目标是寻找描述橡胶性质的方便途径，而不是为相应的物理或分子意义提供解释或说明。已经发展了多种形式的唯象理论。在此仅对于 Mooney 理论和 Ogden 理论及其相关研究做简单介绍。

7.4.1　Mooney - Rivlin 理论

Mooney 在橡胶弹性统计理论建立之前

论有两条假定:

可由胡克定律描述。基于这两个假定，Mooney 从对称性出发，由纯粹的数学论证推导出橡胶材料的应变储能函数具有如下形式:

$$W = C_1 \left(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3\right) + C_2 \left(\frac{1}{\lambda_1^2} + \frac{1}{\lambda_2^2} + \frac{1}{\lambda_3^2} - 3\right) \tag{7-85}$$

式中包括 C_1 和 C_2 两个常数。同高斯网络统计理论对比可见式中的第一项同统计理论的储能函数的形式相同。其中

$$C_1 = \frac{1}{2} \nu_0 kT \tag{7-86}$$

因此可把统计理论看成是 Mooney 理论在 $C_2 = 0$ 时的特殊情况。

从 Mooney 函数式

情况，$\lambda_1 = \lambda$，$\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2}$，代入式 7 - 85)

$$W = C_1 \left(\lambda^2 + 2/\lambda - 3\right) + C_2 \left(1/\lambda - 2\lambda - 3\right) \tag{7-87}$$

由此得到

$$\sigma_1 = 2\,(C_1 + C_2/\lambda)\,(\lambda - 1/\lambda^2)$$

$$t_1 = 2\,(C_1 + C_2/\lambda)\,(\lambda^2 - 1/\lambda) \tag{7-88}$$

上式表明，以 $\sigma/2\,(\lambda - \lambda^{-2})$　λ^{-1} 作图应为一条直线，其斜率为 C_2，在 $\lambda = 1$ 处的截距为 $C_1 + C_2$。图 7 - 32 是一组不同硫化程度的天然橡胶试样的 Mooney 图，表明在 $\lambda < 2$ 的应变范围内，实验同理论十分吻合。所有直线有大体相同的斜率，即 C_2 基本保持不变(约为 10^3 Pa)　C_1 则随交联程度的增加而增大，说明 C_1 是网络结构的函数，与统计理论的 $G/2$ 相似。

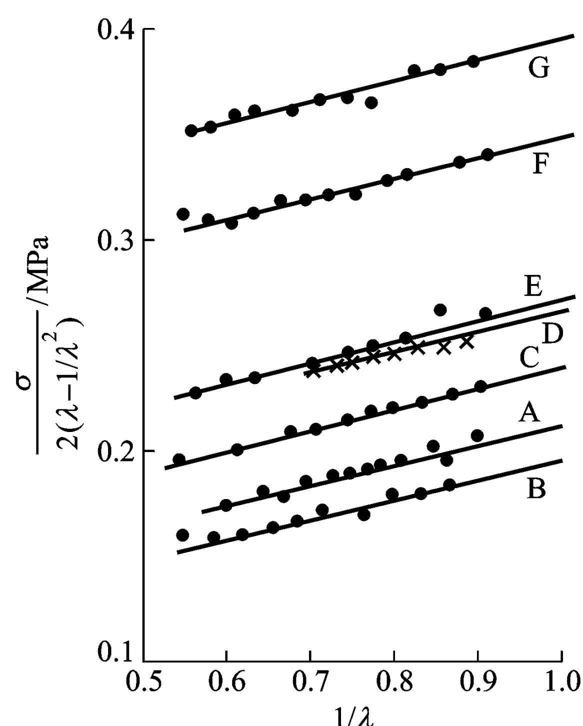


图 7 - 32　不同硫化胶单向拉伸的 Mooney 图

对于纯剪切应变，令 $\lambda_2 = 1$，$\lambda_1 = \lambda$，则 $\lambda_3 = \lambda^{-1}$，于是有

$$W = (C_1 + C_2)\,(\lambda^2 + \lambda^{-2} - 2)$$

它同统计理论的储能函数的形式相同，可求出

$$t_1 = 2\,(C_1 + C_2)\,(\lambda^2 - \lambda^{-2})$$

$$t_2 = 2\ (\ C_1 + C_2)\ \ 1 - \lambda^{-2})\qquad(7-89)$$

对于简单剪切，切应变 γ 同纯剪切实验的 $\lambda - \lambda^{-1}$ 等效，所以

$$W = (\ C_1 + C_2\ )\ \gamma^2$$

$$t_{xy} = \frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}\gamma} = 2\ (\ C_1 + C_2\ )\ \gamma\qquad(7-90)$$

这一关系式为胡克弹性公式，相应的剪切模量为 $2\ (\ C_1 + C_2\ )$ 7 - 89) 7 - 90) 论的相应表达式的形式完全相同，实验评价已在上一节给出。

同统计理论比较，Mooney 理论一方面由于 C_2 的引入可更好地描述橡胶的拉伸行为，另一方面在剪切实验中又与统计理论的结果一致。这就意味着如果把 C_1 固定，则 C_2 在不同的应变条件下要取不同的数值，从而使储能函数式 7 - 85) - 应变关系上显得不够协调。图 7 - 33 是天然橡胶试样的单轴拉伸和压缩实验的 Mooney 图。可以看到两者在 $\lambda = 1$处不可能平滑地衔接，就是说式

Mooney 理论除了在单向拉伸方面更适用外，并不能从整体上使统计理论得到改善，而且自身也存在着矛盾。在实际工作中，Mooney 公式主要被用于拉伸实验数据的分析处理。

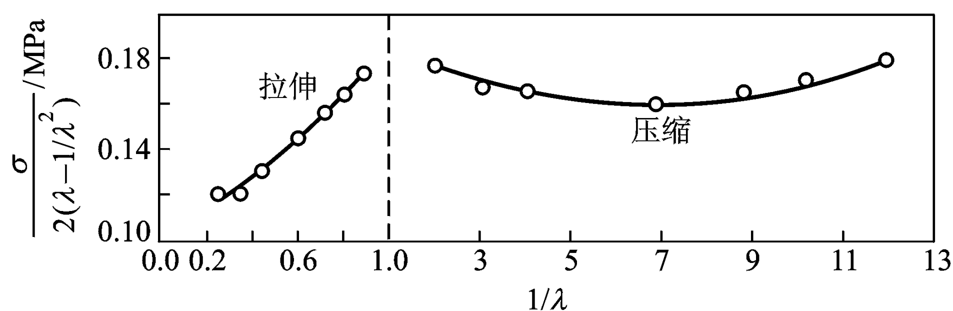


图 7 - 33 单向拉伸和单轴压缩的实验数据

Rivlin 从数学角度出发，讨论了应变储能函数可采用的最一般形式。Rivlin 认为弹性储能只能是 λ 的偶次函数，其中最简单的三个偶次幂函数为

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$$

$$I_2 = \lambda_1^2\lambda_2^2 + \lambda_2^2\lambda_3^2 + \lambda_3^2\lambda_1^2$$

$$I_3 = \lambda_1^2\lambda_2^2\lambda_3^2\qquad(7-91)$$

这三个表达式同坐标轴的选择无关，称为应变不变量。关于 λ_i 的更复杂的偶次幂函数可借助于这三个基本形式导出。如果橡胶是不可压缩的，则 $I_3 = 1$，弹性储能为 I_1 和 I_2 两个应变不变量的函数，写成级数展开的形式:

$$W = \sum_{i=0,\ j=0}^{\infty} C_{ij}\ (\ I_1 - 3)^{j}\ (\ I_2 - 3)^{j}\qquad(7-92)$$

这里取 $I_1 - 3)$ $I_2 - 3)$ I_1 和 I_2 是为了在零应变时满足 $W = 0$ 的条件，同理可知 $C_{00} = 0$。取展开式的 $i = 1,\ j = 0)$ $i = 1,\ j = 0)$ $i = 0,\ j = 1)$ 则对应于 Mooney 储能公式。

考虑更一般的情况，把储能函数对 λ_i 求偏导数，可得到三个主应力之间的关系

$$t_i - t_j = \lambda_i \frac{W}{\lambda_i} - \lambda_j \frac{W}{\lambda_j}$$

根据式 7 - 92)

$$t_1 - t_2 = 2\,(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)\ \ \frac{W}{I_1} + \lambda_3^2\,\frac{W}{I_2}$$

$$t_2 - t_3 = 2\,(\lambda_2^2 - \lambda_3^2)\ \ \frac{W}{I_1} + \lambda_1^2\,\frac{W}{I_2}$$

$$t_3 - t_1 = 2\,(\lambda_3^2 - \lambda_1^2)\ \ \frac{W}{I_1} + \lambda_2^2\,\frac{W}{I_2} \tag{7 - 93}$$

对于单轴拉伸或压缩的情况，$\lambda_1 = \lambda = \lambda_2^{-2} = \lambda_3^{-2}$，$t_2 = t_3 = 0$，于是有

$$t_1 = 2\,(\lambda^2 - \lambda^{-1})\ \ \frac{W}{I_1} + \frac{1}{\lambda}\frac{W}{I_2}$$

$$\sigma_1 = t_1/\lambda = 2\,(\lambda - \lambda^{-2})\ \ \frac{W}{I_1} + \frac{1}{\lambda}\frac{W}{I_2} \tag{7 - 94}$$

对于纯剪切作用，$\lambda = \lambda_1 = \lambda_3^{-1}$，$\lambda_2 = 1$，$t_3 = 0$，由式 7 - 94)

$$\sigma_1 = 2\ \ \frac{W}{I_1} + \frac{W}{I_2}\ \ (\lambda - \lambda^{-3}) \tag{7 - 95}$$

对于简单剪切实验，其状态方程可通过等效纯剪切作用求出　　　　7 - 68)

考虑到 $\gamma = \lambda - \lambda^{-1}$，有

$$t_{xy} = 2\ \ \frac{W}{I_1} + \frac{W}{I_2}\ \ \gamma \tag{7 - 96}$$

当$\frac{W}{I_1}$和$\frac{W}{I_2}$均为常数时，所有结果均还原为 Mooney 方程，进一步当$\frac{W}{I_2} = 0$时，即为统计理论的结果。

单轴拉伸、等比双轴拉伸及剪切实验只有一个拉伸比可独立地变化，这种情况下 I_1 和 I_2 是相关的，图 7 - 34 给出了各种特殊应变类型的 I_1 和 I_2 的对应关系。为了评价 W 对 I_1 和 I_2 的依赖性，需要进行两个拉伸比可以独立变化的实验。具体方法是对橡胶试片进行不等比双向拉伸 (图 7 - 35)　　t_1 和 t_2 及两个独立的拉伸比 λ_1 和 λ_2，λ_3 可由体积不变的条件求出，而 $t_3 = 0$。因此可根据方程 7 - 93)

W　I_1 和 W　I_2 的数值

$$\frac{W}{I_1} = \frac{1}{2}\ \ \frac{\lambda_1^2 t_1}{\lambda_1^2 - \lambda_3^2} - \frac{\lambda_2^2 t_2}{\lambda_2^2 - \lambda_3^2}\ \ (\lambda_1^2 - \lambda_2^2)^{-1}$$

$$\frac{W}{I_2} = \frac{1}{2}\ \ \frac{t_2}{\lambda_2^2 - \lambda_3^2} - \frac{t_1}{\lambda_1^2 - \lambda_3^2}\ \ (\lambda_1^2 - \lambda_2^2)^{-1} \tag{7 - 97}$$

Rivlin 根据天然橡胶试样的不对称拉伸实验得到的 W　I_1 和 W　I_2 同 I_1 和 I_2 的关系示于

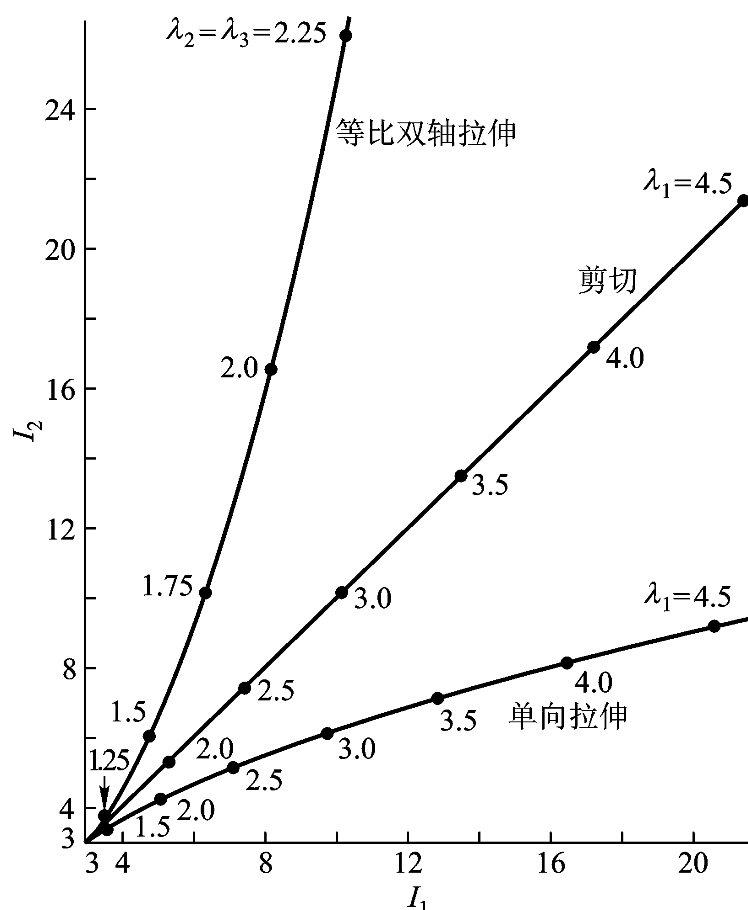
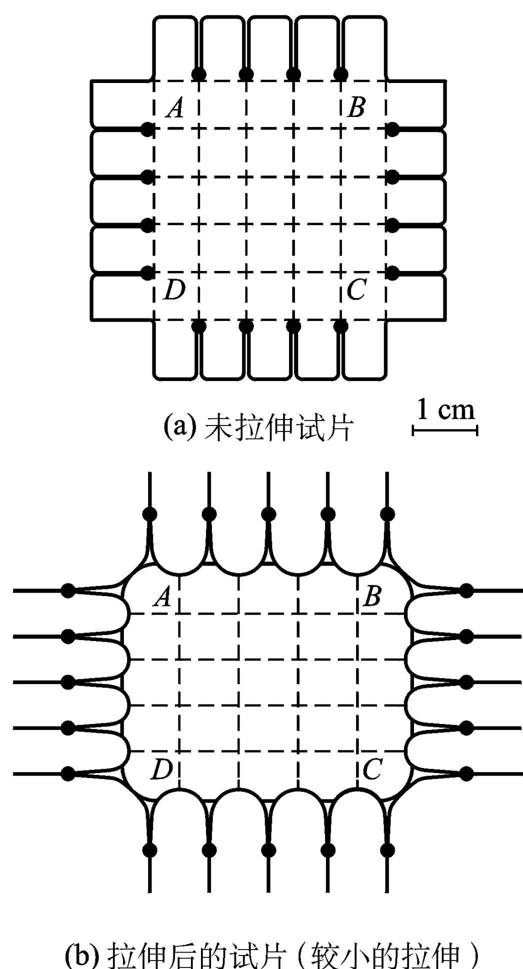


图 7 - 34　对各种特殊应变类型，I_1 和 I_2 之间的关系

图 7 - 36 中。由图可知 W　I_1 可近似看作常数且有较大的数值，　W　I_2 数值较小且随 I_2 的增加而下降。在较小的 I_2 条件下 W　I_2 约为 W　I_1 的 1/ 8，在实验做到的最大 I_2 时 W　I_2 约为 W　I_1 的 1/ 30。因此建议把应变储能函数写成下列一般形式:



(a) 未拉伸试片

(b) 拉伸后的试片 (较小的拉伸)

图 7 - 35　不等比双向拉伸试片

(在 ABCD 中间的面积内为纯的均匀应变)

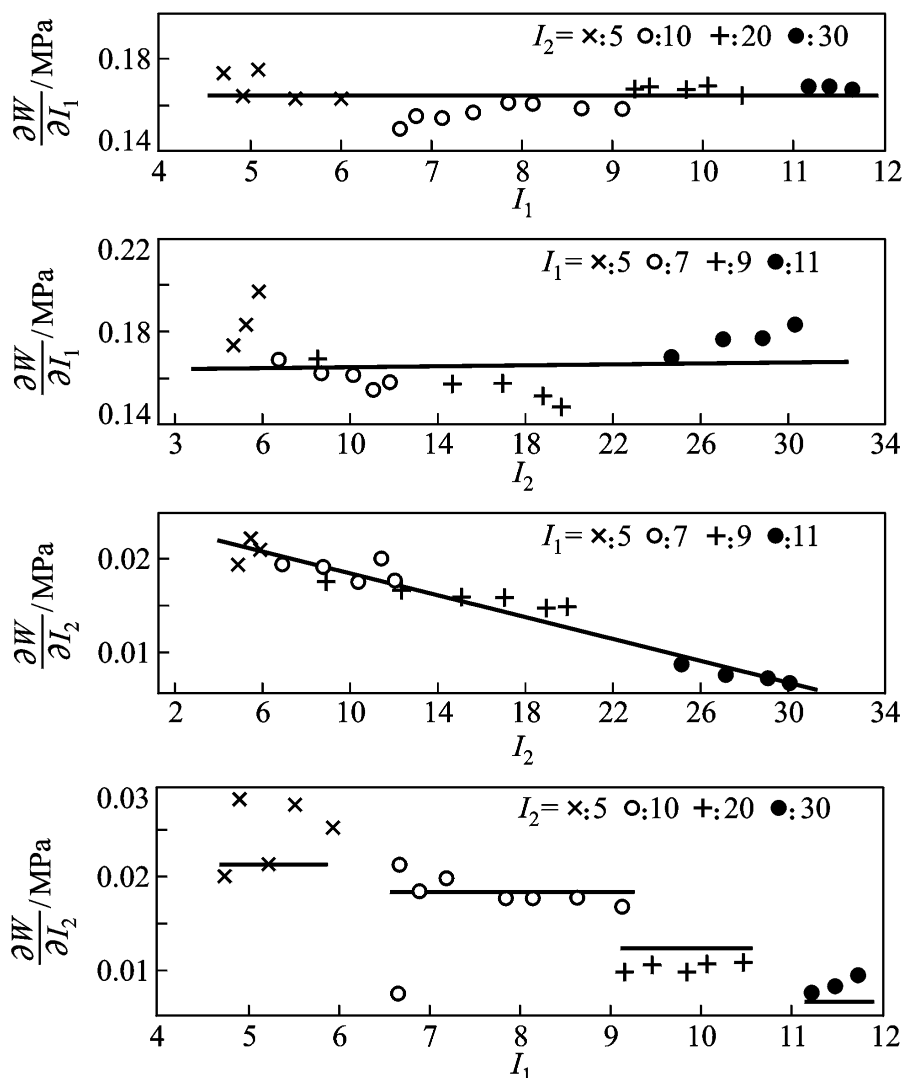


图 7 - 36　$\frac{W}{I_1}$和$\frac{W}{I_2}$对 I_1 和 I_2 的依赖关系

$$W = C_1 (I_1 - 3) + F\quad I_2 - 3) \tag{7 - 98}$$

式中 F　$I_2 - 3)$　　　　　I_2 的函数，其数值要比第一项小且随 I_2 的增加而下降。

方程(7 - 98)同 Mooney 储能函数的差别在于第二项不是关于 I_2 的简单的一次函数，这是不等比双向拉伸实验所得的结论。而对单向拉伸实验，已证明 Mooney 方程是很适用的。如何解释这一现象呢？对式

$$W \approx C_1 (I_1 - 3) + C_2 (I_2 - 3) + C_3 (I_2 - 3)^2 + C_4 (I_2 - 3)^3$$

对于单向拉伸实验，将 λ 代入上式，可得到如下形式的状态方程:

$$\sigma = 2\quad \lambda - \frac{1}{\lambda^2}\qquad (C_1 + 4C_3 - 36C_4) + \frac{1}{\lambda}\quad C_2 - 6C_3 + 27C_4)\quad +$$

$$12\lambda + \frac{12}{\lambda^2} - \frac{18}{\lambda^3} + \frac{3}{\lambda^5}\quad C_4 + \frac{3}{\lambda^3}C_3$$

同方程 7 - 88)　　　　发现 Mooney 理论的 C_1 和 C_2 在这里要由 $C_1 + 4C_3 - 36C_4$)　　$C_2 - 6C_3 + 27C_4$)　　　　　　　　　　λ 不同方次的项。一般 C_3 和 C_4 较小，这些附加项只会造成

实验数据的某些分散，它们将被实验误差所湮没，因此不影响 Mooney 图的线性关系。就是说，式(7 - 88)
适的。

7.4.2　Ogden 公式与 Valanis 假设

Ogden 认为单就橡胶弹性性能的表示形式而言，可以完全抛开应变储能函数必须是拉伸比的偶次幂函数的限制，于 20 世纪 70 年代提出了不可压缩橡胶的储能函数的另外一种表达式

$$W = \sum_n \frac{\mu_n}{a_n} \left(\lambda_1^{a_n} + \lambda_2^{a_n} + \lambda_3^{a_n} - 3 \right) \tag{7 - 99}$$

式中 a_n 的取值可以是正的，也可以是负的，而且不一定是整数，而 μ_n 为常数。该公式仅取 $a_1 = 2$ 一项，即为统计理论的结果；取 $a_1 = 2$，$a_2 = -2$ 两项，则为 Mooney 方程。对 Ogden 公式(7 - 99)

$$t_i - t_j = \sum_n \mu_n \left(\lambda_i^{a_n} - \lambda_j^{a_n} \right) \tag{7 - 100}$$

单向拉伸实验中，$t_2 = t_3 = 0$，$\lambda_1 = \lambda = \lambda_2^{-2} = \lambda_3^{-2}$，于是有

$$t_1 = \sum_n \mu_n \left(\lambda^{a_n} - \lambda^{-a_n/2} \right)$$

$$\sigma_1 = \sum_n \mu_n \left(\lambda^{a_n - 1} - \lambda^{-a_n/2 - 1} \right) \tag{7 - 101}$$

等比双轴拉伸时，$t_1 = 0$，$\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda = \lambda_1^{-1/2}$，可得

$$t_2 = t_3 = \sum_n \mu_n \left(\lambda^{a_n} - \lambda^{-2a_n} \right)$$

$$\sigma_2 = \sigma_3 = \sum_n \mu_n \left(\lambda^{a_n - 1} - \lambda^{-2a_n - 1} \right) \tag{7 - 102}$$

在纯剪切实验中，$t_3 = 0$，$\lambda_2 = 1$，$\lambda_3 = \lambda_1^{-1}$，因此有

$$t_1 = \sum_n \mu_n \left(\lambda_1^{a_n} - \lambda_1^{-a_n} \right)$$

$$\sigma_1 = \sum_n \mu_n \left(\lambda_1^{a_n - 1} - \lambda_1^{-a_n - 1} \right)$$

$$t_2 = \sigma_2 = \sum_n \mu_n \left(1 - \lambda_1^{-a_n} \right) \tag{7 - 103}$$

把上述公式同单向拉伸、等比双轴拉伸和纯剪切实验数据对比表明用三项求和式表示的理论公式同实验数据在 $\lambda < 7$ 以下有非常好的吻合(图 7 - 37)
的六个参数为 μ 的单位为帕)

$\mu_1 = 6.2 \times 10^5$　　$\mu_2 = 0.012 \times 10^5$　　$\mu_3 = 0.10 \times 10^5$，

$a_1 = 1.3$　　$a_2 = 5$　　$a_3 = -2.0$

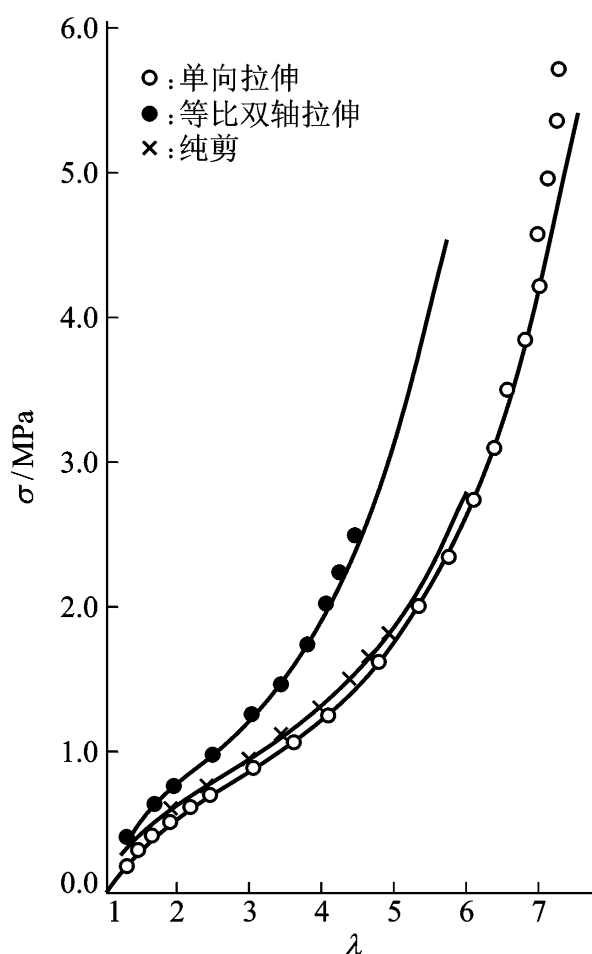


图 7 - 37　含硫 8% 的硫化天然橡胶的单向拉伸、等比双轴拉伸与纯剪切实验数据与 Ogden 公式比较

Valanis 和 Landel 凭直觉提出了一个假设，认为储能函数可用关于三个主拉伸比的三个分离函数之和来表示。考虑到对称性，这三个函数应具有同一形式，即

$$W = \omega(\lambda_1) + \omega(\lambda_2) + \omega(\lambda_3) \tag{7 - 104}$$

此假定于 1967 年提出，此前发展起来的高斯网络理论、非高斯网络的三链模型和 Mooney 公式以及此后提出的 Ogden 公式都满足方程

描述橡胶弹性的三维复杂问题就简化成确定单一变量 λ 的函数 ω λ)

题。

按照 Valanis - Landel 假设，以 $\omega'(\lambda_i)$ ω λ_i) λ_i 的偏导数，则主应力之间的关系为

$$t_i - t_j = \lambda_i\omega'(\lambda_i) - \lambda_j\omega'(\lambda_j) \tag{7-105}$$

对于一般的双轴应变实验，需测定 λ_1 和 λ_2 两个方向上的主应力 t_1 和 t_2，而 $t_3 = 0$。实验上可保持 λ_2 不变而改变 λ_1，这时方程 7 - 105)

$$(t_1 - t_2)_{\lambda_2 = 常数} = \lambda_1\omega'(\lambda_1) - C \tag{7-106}$$

对于 λ_1 方向压缩的情况，可把同一实验想像成在 λ_2 固定的情况下在 λ_3 方向上的拉伸，这时 $\lambda_1 = 1/\lambda_2\lambda_3 < 1$，$t_1 = 0$，所以有

$$(-t_2)_{\lambda_2 = 常数} = \lambda_1\omega'(\lambda_1) - C \tag{7-107}$$

可见按不同的考虑问题方式得到的 $t_1 - t_2$) $-t_2$ 的函数形式相同。使 λ_2 保持为一组特定的数值，得到的 $t_1 - t_2$ 或 $-t_2$ 同 λ_1 的关系曲线应具有同一形状，只是因为 λ_2 的取值不同而在纵坐标上相差一个常数。这组 λ_2 取不同数值的曲线可通过在垂直方向的适当移动叠加成一条曲线。图 7 - 38 是天然橡胶试样在不同的 λ_2 下，$t_1 - t_2$ 或 $-t_2$ 与 λ_1 的关系，随 λ_2 数值的增加，曲线依次向下移动。图 7 - 39 示出了通过纵向称动把这组曲线叠加到 $\lambda_2 = 1$（纯剪切）

实验的应变范围内 Valanis 假定成立。

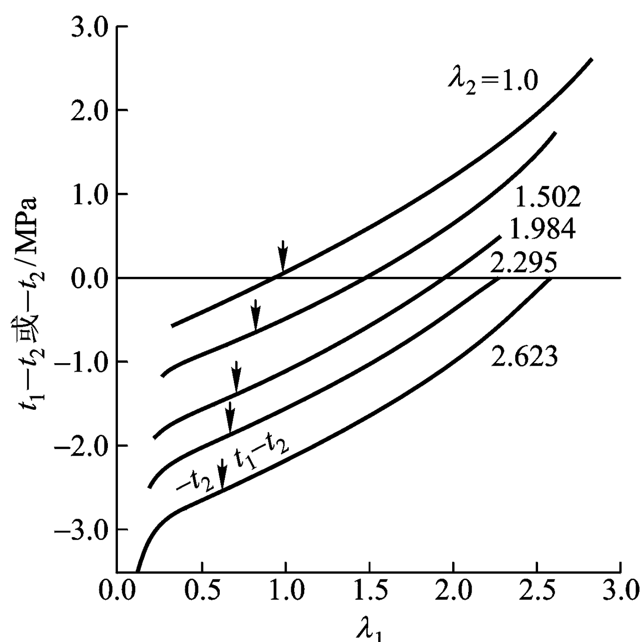


图 7 - 38 在不同 λ_2 值下，$t_1 - t_2$ 或 - t_2 与 λ_1 的关系

只要把叠加曲线归结为一个关于 λ 的解析函数——$\omega'(\lambda)$ 就可根据 Valanis - Landel 假定得到储能函数

数据得出 $\omega'(\lambda) = 2\mu\ln\lambda$，但后来更精细的实验证明这一结果与实际不完全相符。Jones 和 Treloar 鉴于 Ogden 公式既满足 Valanis 假定又在较宽的拉伸比范围内获得实验支持的情况，借助于 Ogden 公式求出 $t_1 - t_2$) 7 - 39 的实验数据所确定的 $\omega'(\lambda)$ $\omega'(\lambda)$ 7 - 100)

7 - 103)

$$(t_1 - t_2)_{\lambda_2 = 1} = \lambda_1\omega'(\lambda_1) - C = \sum_n \mu_n(\lambda_1^{a_n} - 1) \tag{7-108}$$

图 7 - 40 的比较结果表明实验得到的 $[\lambda\omega'(\lambda) - C]$

储能函数符合 Ogden 公式。三项式参数分别为

$$\mu_1 = 6.9 \times 10^5\,\text{Pa} \qquad \mu_2 = 0.10 \times 10^5\,\text{Pa} \qquad \mu_3 = 0.122 \times 10^5\,\text{Pa}$$

$$a_1 = 1.3 \qquad a_2 = 4.0 \qquad a_3 = -2.0$$

同图 7 - 37 给出的拟合数据略有差别。

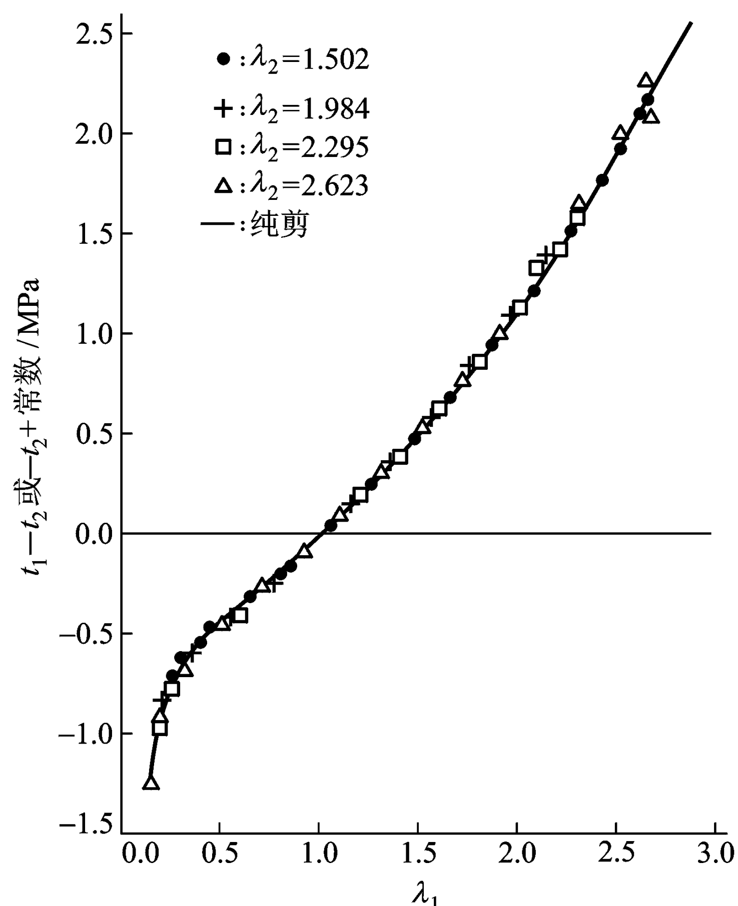


图 7-39　通过垂直移动，图 7-38 中不同 λ_2 值的实验值同 $\lambda_2=1$ 的纯剪曲线的重合情况

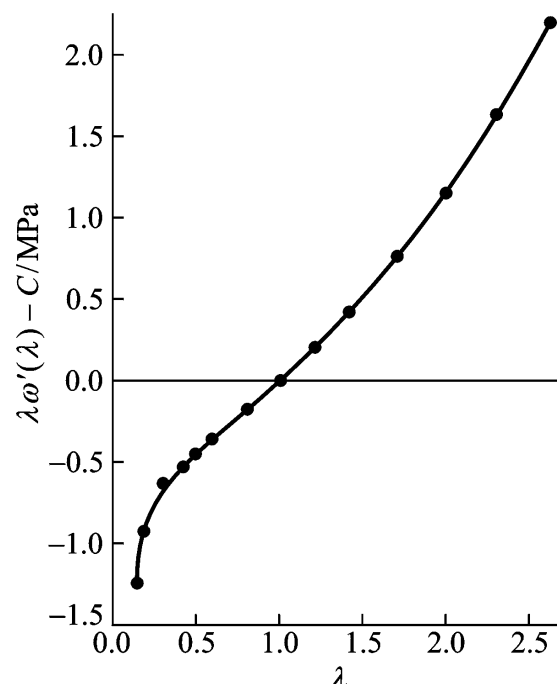


图 7-40　根据图 7-39 数据作出的 $\lambda\omega'(\lambda)$ 的平均实验值同方程式（7-108）

橡胶弹性的唯象处理业已得到了充分发展，人们针对不同的实验现象提出了多种形式的储能函数与状态方程。但需要特别指出的是，唯象理论的着眼点在于实验现象的数学描述而不是要给出任何关于分子机理的解释，使用的参数往往没有也不要求有明确的物理意义。目前研究得较多的是橡胶的单向拉伸行为的 Mooney-Rivlin 理论的意义，表明 C_1 同网络结构有关，变化规律与模量 G 类似，但对 C_2 的解释至今仍无定论。作为一般性的求和形式的储能函数，无论是 Rivlin 公式，还是 Ogden 公式，把各项参数同分子机理联系起来恐怕是不可能的。

第五节　橡胶弹性的影响因素

7.5.1　交联与缠结效应

为了避免橡胶材料的永久形变，通常需要使之形成交联网络。这一过程称之为“硫化”，尽管目前的交联反应并不局限于用硫作为交联剂。交联程度可用网链的平均分子量 M_c、网链密度 ν_0 或交联点密度 μ_0 表征。ν_0 和 μ_0 分别定义为单位体积中所含的网链数和交联点数。对于一个没有悬吊链和封闭环的完善网络，ν_0 和 μ_0 之间有确定的关系。由于每个网络链要靠两个交联点连接，所以一个官能度为 ϕ 的交联点平均连有 $\phi/2$ 个网链，即 $\nu_0=\phi\mu_0/2$。M_c 同 ν_0 的关系前面已经给出，材料密度为 ρ 时，$M_c=N_A\rho/\nu_0$，N_A 为阿伏伽德罗常数。

橡胶弹性统计理论给出了模量同交联程度的定量关系，预期 G 与 ν_0 成正比。Mark 等人采用新的合成技术，制备带有羟端基的聚二甲基硅氧烷，用硅酸乙酯或多异氰酸酯同羟基交联，

成功地避免了悬吊链端的形成。网链的平均分子量可由聚二甲基硅氧烷的分子量测定得到。Mark 对上述交联试样进行拉伸实验，得到的 Mooney 图如图 7 - 41 所示。可以看到，C_1 或 G 的数值随 v_0 的增加而增大，定性地证明了统计理论的结论。但 G 的数值要比由 v_0 直接计算的结果来得大。

采用通常的硫化方法制备的橡胶，将使原分子链产生两个悬吊链端。它们对平衡态模量是没有贡献的。第二节已给出引入松散端点校正后的模量为

$$G=\frac{\rho RT}{M_c}\ 1-\frac{2M_c}{M_n}$$

式中 M_n 为分子链的起始数均分子量。采用 Mooney 方程，令 $2C_1 = G$，则有

$$C_1=\frac{\rho RT}{2M_c}\ 1-\frac{2M_c}{M_n} \qquad (7 - 109)$$

实验表明，对于起始分子量不同而具有相同交联度的一系列试样，其 $2C_1$ 同 M_n^{-1} 具有线性关系　　7 - 42)　　M_n 的增加即悬吊链的减少而升高。

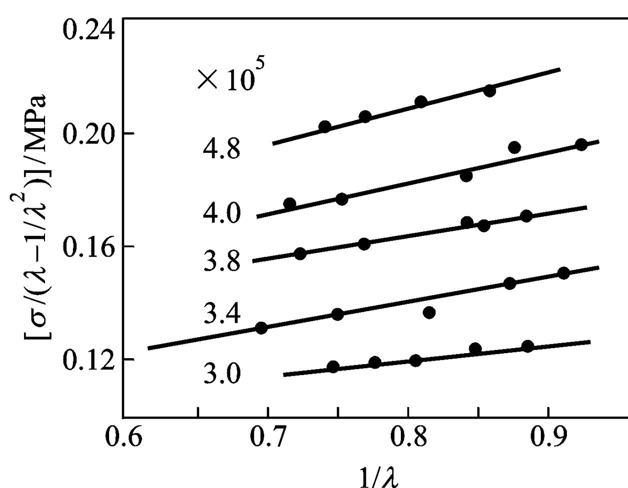


图 7 - 41　交联的聚二甲基硅氧烷在 30 ℃时测定的 Mooney - Rivlin 图
(图中数字为单位体积内网链的物质的量)

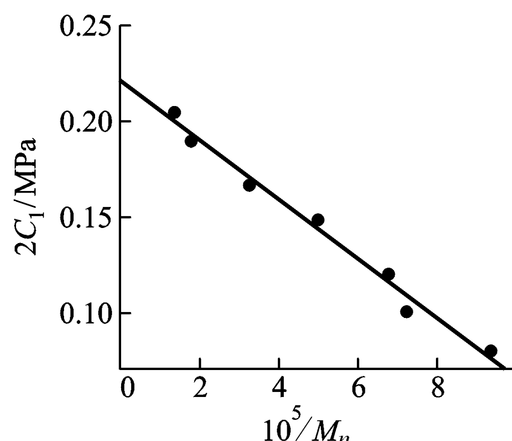


图 7 - 42　模量 G 与硫化前分子量 M_n 的关系
(硫化丁基橡胶)

将 C_1 - M_n^{-1} 图外推到 $M_n^{-1} = 0$ 即得 C_1^{∞}，它相应于起始分子量为无穷大即理想交联网络的 C_1 值，按照统计理论，它等于 $\rho RT/2M_c$。因此式

$$\Delta C_1 = C_1^{\infty} - C_1 = \rho RT/\ M_n \qquad (7 - 110)$$

该式不含有 M_c，因而对不同 M_c 的试样，可由同一条直线表示 ΔC_1 同 M_n^{-1} 的关系。由交联天然橡胶进行实验所得的 ΔC_1 同 M_n^{-1} 的关系图如图 7 - 43 所示，表明成立预期的线性关系，但斜率与理论值 ρRT 不符。

由 C_1 或 G 的测定值可计算出 M_c 的数值　　M_c 可由交联点密度直接计算　　7 - 44 比较了对有机过氧化物硫化天然橡胶试样扣除链端效应后用两种方法得到的 M_c^{-1} 数据，可看到两者明显不符。物理法计算的 M_c 值较化学法来得低，由实验数据的线性部分外推到化学法的 M_c^{-1} 为零时，在纵轴上有一定的截距。意味着没有引进任何化学交联时，橡胶本身好像具有一定的交联度。

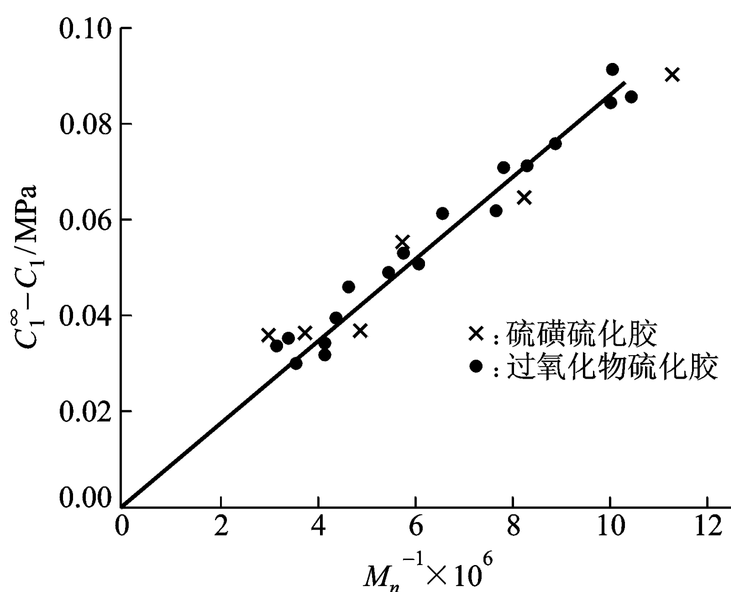


图 7 - 43　交联橡胶的弹性常数 C_1^{∞} - C_1（式 7 - 110）　　M_n 倒数的变化

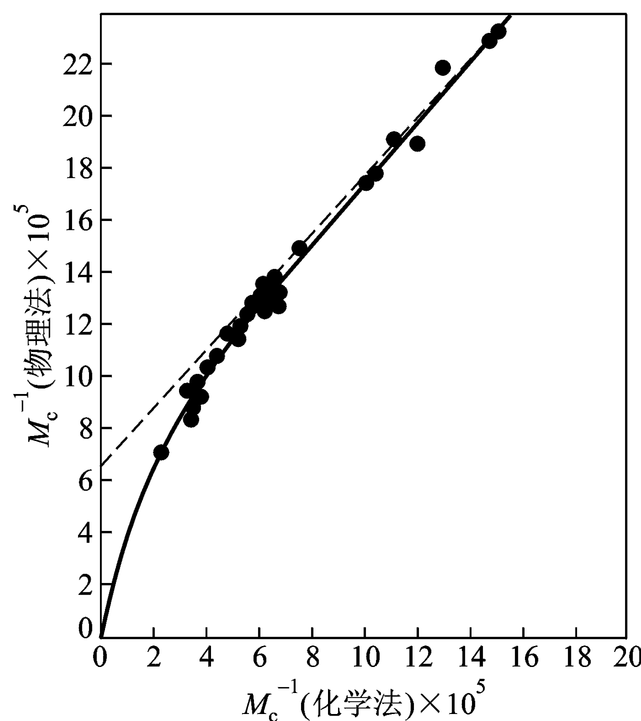


图 7 - 44　物理法和化学法得到的 M_c^{-1} 值的比较

上述事实说明，除了化学交联作用外，必然另有因素对 G 产生影响。一般认为这种因素是分子网链间的物理缠结。橡胶在硫化之前，分子链彼此缠绕，一旦形成化学交联网络，交联点间的网链的“圈套”可形成永久性的缠结点　　7 - 45）

效应，体系中对平衡模量有贡献的有效网链数应为有效化学交联确定的网链数和永久性物理缠结所附加的网链数之和。进行网络缺陷校正时，则要同时扣除无效交联和无效缠结效应。既然 G 同起始分子量的倒数成立悬吊链端校正所预期的线性关系，那么无效物理缠结分数与无效化学交联　　　　G 的影响应有同样的规律，因此考虑对无效缠结的校正后体系的有效网链数 ν_e 可表示为：

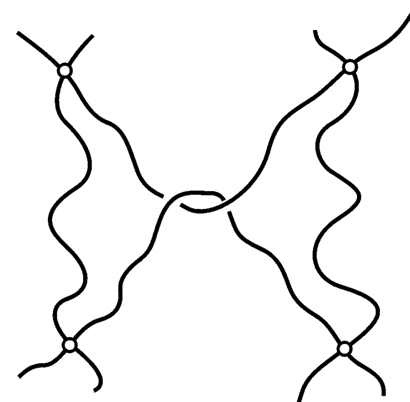


图 7 - 45　“圈套”链间缠结示意图

$$\nu_e = \quad \nu_{ch} + \nu_{en}) \quad - \beta M_c/\ M_n) \qquad (7 - 111)$$

式中 ν_{ch} 表示理想交联网络中化学交联的网链数，ν_{en} 表示物理缠结附加的网链数，β为一经验参数，显然 β≥2，当 β= 2 时对应于没有无效缠结的情况。参数 C_1 可表示为

$$C_1 = \frac{\rho RT}{2M_c^*} + \alpha\ (1 - \beta M_c/\ M_n) \qquad (7 - 112)$$

式中 M_c^* 表示两化学交联点之间的链段的平均分子量，α表示缠结效应对 C_1 的贡献。取 α= 7.8×10^4 Pa，β= 2.3，由图 7 - 44 的同一组实验数据按方程（7 - 112）　　M_c^*（物理法）

表明同由交联点密度计算的数值

的。α和β是同橡胶材料的化学结构与硫化方式有关的参数，表征了缠结效应的大小。使硫化过程在溶胀状态或取向状态下进行，可望削弱缠结作用。研究表明，在适当的条件下进行交联可完全消除缠结作用的影响，这时模量同交联程度之间定量符合统计理论所预期的正比例关系。

7.5.2 溶胀效应

溶胀橡胶是交联网络吸收溶剂形成的体系。溶剂分子进入网络的结果将使体系的网链密度降低，使网链的平均末端距增加，并对橡胶的弹性行为产生影响。这里介绍溶胀橡胶的状态方程及其内能效应的相关研究。

考虑图 7 - 47 所示的过程：溶剂进入单位体积的“ 干 ”橡胶中，使各边长均匀膨胀到 λ_0，然后使溶胀试样产生形变，各边长变为 λ_1，λ_2 和 λ_3。后一过程仍用橡胶弹性理论描述，其中单位体积的网链数和网链的均方末端距要重新计算。溶胀体系中干橡胶的体积分数为 $_2 = 1/\lambda_0^3$，故网链密度为 $v_0\ _2$，网链的均方末端距为 $R^2\rangle\ _2^{-2/3}$。因此溶胀橡胶在单向拉伸时的状态方程为

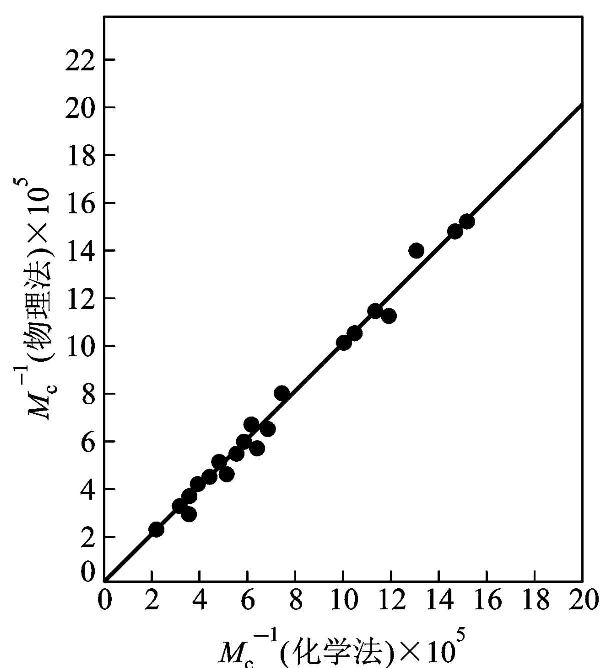


图 7 - 46 考虑缠结后 M_c^{-1} 数值的比较

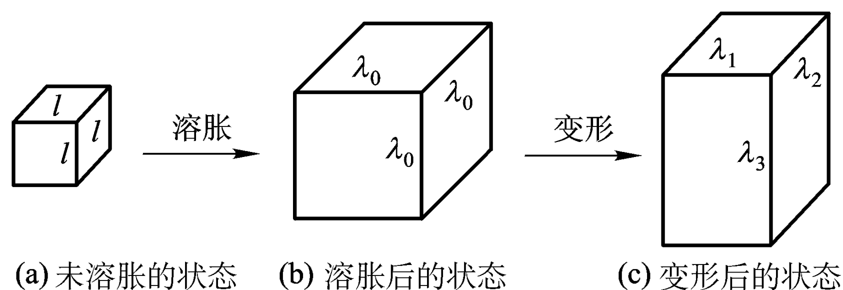


图 7 - 47 单位立方体的橡胶

$$\sigma_s = v_0 kT\ _2^{1/3} \frac{\langle R^2\rangle}{\langle R^2\rangle_0} \lambda_s - \frac{1}{\lambda_s^2} \qquad (7 - 113)$$

式中 σ_s 和 λ_s 分别为溶胀状态试样的拉伸应力与拉伸比，v_0 和 $R^2\rangle$

均方末端距。该式说明，溶胀橡胶的模量是干橡胶的模量 $v_0 kT\ R^2\rangle\ R^2\rangle_0$ 的 $_2^{1/3}$ 倍，要比干橡胶来得小。如果应力按干橡胶的原始截面积 A_{0d} 来计算，由于 $A_{0d} = A_{0s}/\lambda_0^2 = A_{0s}\ _2^{2/3}$，所以有

$$\sigma_d = v_0 kT\ _2^{-1/3} \frac{\langle R^2\rangle}{\langle R^2\rangle_0} \lambda_s - \frac{1}{\lambda_s^2} = G_d\ _2^{-1/3}\ \lambda_s - \frac{1}{\lambda_s^2} \qquad (7 - 114)$$

式中下标 d 表示干橡胶。

如果统计理论成立，则 $G_d = \sigma_d\ _2^{1/3}/\ \lambda_s - \lambda_s^{-2})$

G_d 应为一常数。Monney 方程在处理拉伸问题时有更好的适用性，作为对统计理论的修正，令

$$\frac{\sigma_d\ _2^{1/3}}{2(\lambda_s - \lambda_s^{-2})} = C_1 + \frac{C_2}{\lambda_s} \qquad (7 - 115)$$

则 C_1 的数值与 $G_d/2$ 相当。对一组溶胀程度不同的天然橡胶/ 苯溶胀体系的拉伸实验数据根据

上式作图　　　　　　　　　　　　C_2，外推到 $\lambda_s = 1$ 的截距为 $C_1 + C_2$。结果表明，C_1 近似为一常数，同理论一致，C_2 随溶胀度的增加而减小，说明统计理论的偏差有规律地减小。

在仿射形变前提下，橡胶溶胀前后的拉伸比之间的关系为 $\lambda_d = \lambda_s \ {}_2^{-1/3}$。利用这一关系修正干橡胶的 Mooney 储能函数，在单向拉伸时有：

$$W_s = \ {}_2 W_d = C_1 \ {}_2^{1/3} \ \lambda_s^2 + \frac{2}{\lambda_s} - 3 \ + C_2 \ {}_2^{5/3} \ 2\lambda_s + \frac{1}{\lambda_s^2} - 3$$

微分上式可得到溶胀橡胶的状态方程的另一种表达式

$$\sigma_s = 2C_1 \ {}_2^{1/3} \ \lambda_s - \frac{1}{\lambda_s^2} \ + 2C_2 \ {}_2^{5/3} \ 1 - \frac{1}{\lambda_s^3} \tag{7 - 116}$$

以干橡胶的截面积为标准计算应力，则有

$$\sigma_d = 2 \ {}_2^{-1/3} \ C_1 + \frac{C_2 \ {}_2^{4/3}}{\lambda_s} \ \lambda_s - \frac{1}{\lambda_s^2}$$

或

$$\frac{\sigma_d \ {}_2^{1/3}}{2(\lambda_s - \lambda_s^{-2})} = C_1 + \frac{C_2 \ {}_2^{4/3}}{\lambda_s} \tag{7 - 117}$$

上式同方程　　　　　　　　　　　　C_1 和 C_2 均为干橡胶的 Mooney 参数，而方程

C_2 作为对统计理论的修正参数，同溶胀度有关。按照式 7 - 116)　　　　　　7 - 115)

C_2 将以 ${}_2^{4/3}$ 的倍率减小。因此以 $\sigma_d \ {}^{1/3}(\lambda_s - \lambda_s^{-2})^{-1}$ 对 ${}^{4/3}\lambda^{-1}$ 作图，在一定应变范围内溶胀度不同的试样应符合同一直线关系，C_1 和 C_2 的数值与干橡胶一致。图 7 - 49 给出了天然橡胶/ 正癸烷体系的这一关系图。

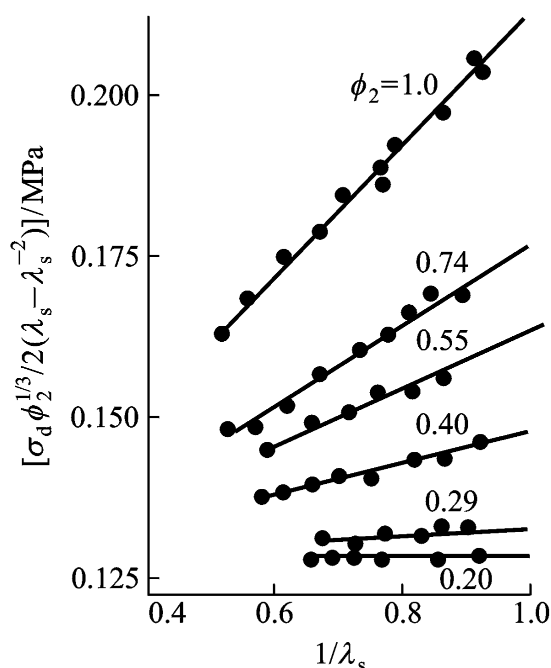


图 7 - 48　苯溶胀对单向拉伸特性的影响

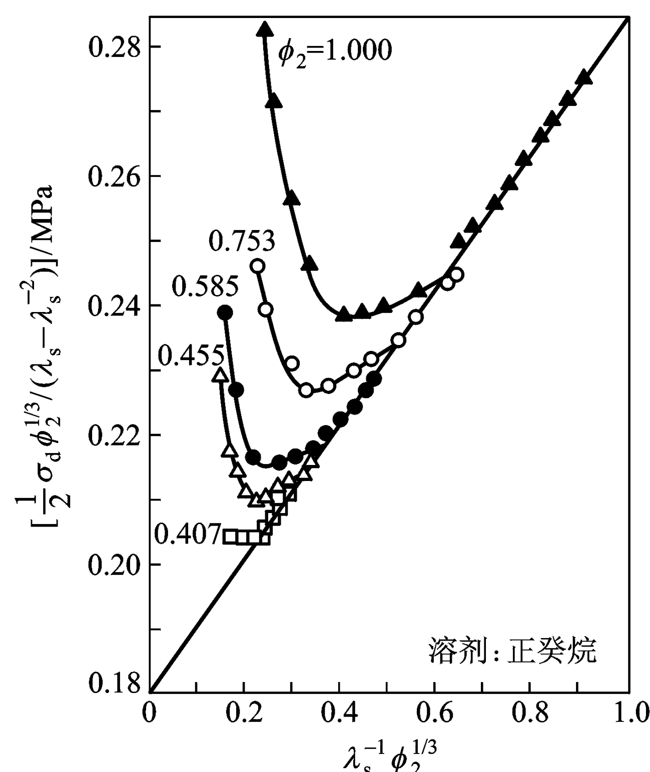


图 7 - 49　溶胀对天然橡胶 Mooney 图的影响

交联网络的溶胀过程是网链构象熵减小的过程，将导致弹性自由能的增加。另一方面，聚

合物同溶剂的混合将贡献负的混合自由能。两者相抵消时即达到溶胀平衡状态。在第三章已给出溶胀平衡的条件为

$$\ln(1-\phi_2^*)+\phi_2^*+\chi_1\phi_2^{*2}+\frac{\rho V_1}{M_c}\phi_2^{*1/3}=0 \tag{7-118}$$

由于橡胶弹性模量同 M_c 有确定关系 [见式(7-109)]　　ϕ_2 同橡胶弹性模量定量地联系起来了。以平衡溶胀的天然橡胶试样拉伸实验测定的 $2C_1$ (相当于 G_d) 公式　　$2C_1$ 同 ϕ_2^* 的关系的比较示于图 7-50 中，表明理论同实验相吻合，体系的 $\chi_1=0.413$。

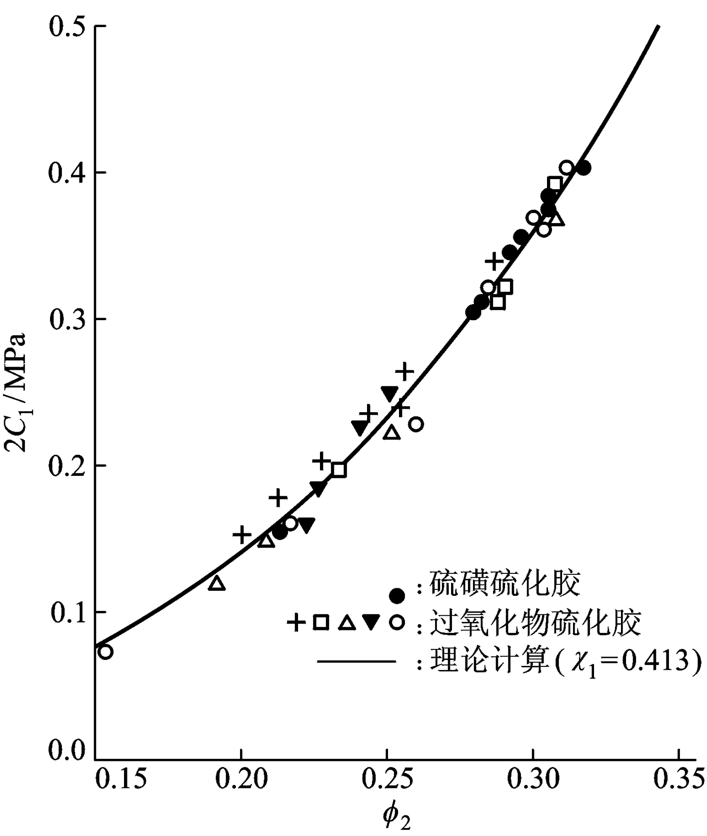


图 7-50　弹性常数 $2C_1$ 和在正癸烷中的平衡溶胀 ϕ_2^* 间的关系

在橡胶弹性统计理论处理中所用的假定之一是网链彼此独立，体系的熵可表示为各网链熵的加和。只有当网链间不存在相互作用时，这一假定才能满足。我们知道，考虑内能效应后并不改变状态方程的基本形式，所以橡胶弹性的内能效应必然同分子间的相互作用无关。根据这一推论，橡胶的 f_u/f 的数值应同体系是否溶胀无关。溶剂的加入尽管可使分子链间的相互作用发生变化，但不改变内能对弹性力的贡献。表 7-1 列出了三种聚合物/溶剂体系的 f_u/f 值，表明同一聚合物在不同环境下内能对弹性力的贡献在实验误差范围内基本相等。

表 7-1　稀释剂对 f_u/f 的影响

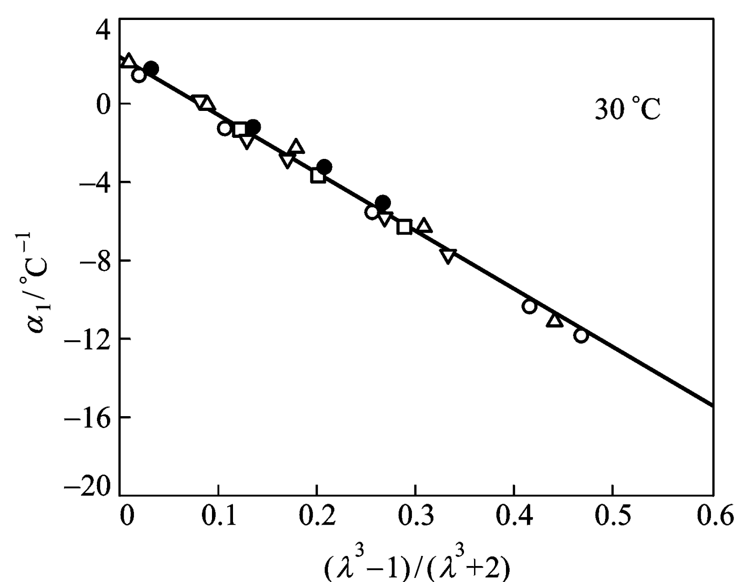
聚　合　物	稀　释　剂	ϕ_2	f_u/f
聚乙烯	无	1.00	−0.42
	壬二酸乙基己酯	0.80～0.30	−0.44
	n-$C_{30}H_{62}$	0.50	−0.64
	n-$C_{32}H_{66}$	～0.30	−0.50
天然橡胶	无	1.00	0.17
	n-$C_{16}H_{34}$	0.98～0.34	0.18
	n-$C_{10}H_{22}$	0.65～0.36	0.13
	石蜡油	0.40	0.19
	十氢萘	0.20	0.14
反式聚异戊二烯	无	1.00	−0.10
	石蜡油	0.40	−0.13
	十氢萘	～0.18	−0.20

Shen 把弹性统计理论同热力学分析相结合，证明弹性体的线膨胀系数 α_l 同 $1 - \lambda^3)$　$2 + \lambda^3)$

dln　G dln　T + 常数)

反映了内能效应的大小。图 7 - 51 是硫化天然橡胶/ 正十六烷体系的 α_l 同　$\lambda^3 - 1)$　$\lambda^3 + 2)$

系，不同溶胀度的试样的数据均在同一直线上，进一步证实了上述结论。



正十六烷质量分数　○: 0%; ●: 9.6%;
△: 13.7%; □: 25.3%;　: 33.6%

图 7 - 51　天然橡胶/ 正十六烷体系的 α_l - $(\lambda^3 - 1)$　$\lambda^3 + 2)$

7.5.3　链结构对内能效应的影响

已有的理论与实验均表明，分子间的相互作用并不影响内能对橡胶弹性的贡献，那么链结构对橡胶弹性内能效应的影响应从分子内的相互作用来考虑。方程

链尺寸随温度的变化并已由实验得到证实。既然 $\langle R^2\rangle_0$ 同温度有关，分子链在空间的排布就不会是自由的，不同的构象对应于不同能量。橡胶形变过程中的微观机理是分子链构象发生变化，必将引起内能的变化。单从内能考虑，由于分子内的近程相互作用，主链化学键两侧的较大基团处于反式位置时能量最低，其次是处于旁式

应与熵效应的综合作用的结果，在自由状态下，体系中所有分子链均采取能量最低的构象是不可能的，因为这样将使熵减至最小。平均起来看，可以认为高分子链在自由状态下主链单键取反式构象和旁式构象的数目具有一定比例。材料形变过程中这种比例要发生相应的变化。由此引起的内能变化同分子链的化学结构有关。我们由聚乙烯和聚二甲基硅氧烷链为代表来说明这种关系。

非晶聚乙烯的内能对弹性的贡献是一很大负值，$f_u/ f = -0.45$ (180 ℃)

取全反式构象时分子链有最大程度的伸展，内能最低。拉伸无定形聚乙烯试样，将导致分子链末端距增加，这就要使自由状态下的部分旁式构象转化为反式构象，引起链构象能降低，所以 f_u 为负值。如果升高体系的温度则附加的热量增加了高能态的旁式构象的相对含量，使分子链的蜷曲程度增加，链平均尺寸减小，所以 dln　$R^2\rangle_0/$ dln　T 为负值。因此从链结构变化看，　$R^2\rangle_0$ 随温度的变化与内能对弹性的贡献是一致的。

聚二甲基硅氧烷分子主链由硅氧组成，但 O—Si—O 和 Si—O—Si 两种键角并不相等。取全反式构象时能量最低，但分子链的空间伸展程度不大

构象的相对含量增多，使链构象能升高，所以内能的贡献应为正值。实验测得 $f_u/ f = 0.25$。升高温度将使具有较高能量的旁式构象含量增加，从而引起　$R^2\rangle_0$ 的增大，因此 dln $\langle R^2\rangle_0/$ dln　T 也应为正值。

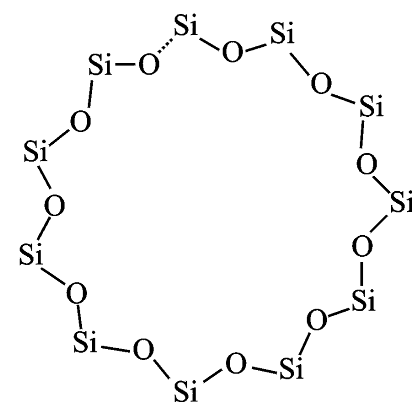


图 7 - 52　取全反式构象的聚二甲基硅氧烷主链骨架示意图

高弹形变的内能效应表明分子链在不同构象状态下能量不同，

而建立在无规飞行链模型基础上的构象统计分析并不涉及构象能问题。这一矛盾实际上被等效链段的概念巧妙地化解了。分子链的构象能效应可由 $R^2\rangle_0$ 的温度依赖性表征，而等效统计链段长度要由 $R^2\rangle_0$ 的数值计算。这就意味着同一分子链在不同温度下有不同的等效统计链段长度和等效链段数。就是说，作为平均化的结果，统计理论把构象能效应归结为统计链段长度的变化。

高分子链的化学结构不同可使分子内的近程相互作用不同，导致其反式构象与旁式构象的不同比例与分布，从而表现出内能对弹性贡献的差别。表 7 - 2 中列出了聚丙烯酸酯类同系物的 f_u/f 的数值。分子链最柔顺的 P*n*BA 的 f_u/f 值最小，而 P*t*BA 侧基刚性较大，T_g 较高，f_u/f 也较大。P*i*BA 与 P*s*BA 结构相似，T_g 接近，f_u/f 也很接近，处于 P*n*BA 和 P*t*BA 之间。P*i*BMA 的 T_g 很高，f_u/f 最大。PHPA 的 T_g 最高，但 f_u/f 值却与同它结构相似的 P*i*BA 差不多。考虑到 PHPA 的 T_g 增高主要起因于极性基团羟基的引入增大了分子间的相互作用，再次说明了内能对橡胶弹性的贡献是分子内相互作用所引起的。

表 7 - 2　聚丙烯酸酯类的 f_u/f 数据

聚合物	结 构 单 元	T_g/ ℃	f_u/f
聚丙烯酸正丁酯 P*n*BA)	CH_2 CH　$_4H_9$)	－56	－0.68
聚丙烯酸异丁酯　*i*BA)	CH_2 CH　$_2$CH　$_3)_2$]	－24	－0.42 －0.20
聚丙烯酸 1 - 甲基丙酯　*s*BA)	CH_2 CH　$_3)C_2H_5$]	－22	－0.47
聚丙烯酸特丁酯　*t*BA)	CH_2 CH　$_3)_3$]	43	－0.09
聚甲基丙烯酸异丁酯　*i*BMA)	CH_2 C　$_3$)　$_2$CH $(CH_3)_2$]	53	0.02 0.02
聚丙烯酸 2 - 羟基丙酯	CH_2 CH　$_2$CH　$_3$]	70	－0.53 －0.30

共聚物同均聚物相比不但发生了化学组成的改变，而且存在链段序列分布、键接顺序异构以及不同链节间的相互作用等多方面的问题。这些因素都可能影响到内能对弹性的贡献。图 7 - 53是丙烯酸正丁酯和丙烯酸乙基己酯共聚物的 f_u/fT 的数值随共聚物组成的为化，表明共聚物的内能对弹性的贡献在两个均聚物之间。但这种规律并不是普遍的。实验测得无规聚苯乙烯的 f_u/fT 为 0.37×10^{-3}～0.51×10^{-3}/ ℃，顺丁橡胶的 f_u/fT 为 0.26×10^{-3}～0.65×10^{-3}/ ℃，而两者的共聚物丁苯橡胶的 f_u/fT 为 -0.4×10^{-3}，不但数值降低，而且符号相反。聚乙烯的 f_u/fT 约为 -1.0×10^{-3}，聚丙烯的 f_u/fT 由其 $R^2\rangle_0$ 的温度依赖性估计为 -4.0×10^{-3}，乙丙共聚物的 f_u/fT 值因组分比的微小差异可发生很大变化，乙烯质量分数为 50%时为 -0.9×10^{-3}～-1.4×10^{-3}，51%时为 -1.6×10^{-3}，而 52%时为 -0.1×10^{-3}，后者已明显高出相应均聚物的 f_u/fT 值。总之，共聚物的内能对弹性的贡献的数据尚很有限，理论和实验两方面的工作都有待于深入。

网络的交联程度发生变化时，ν_0 将发生变化。按照高斯网络统计理论，这一改变只能引起模量的增加而不影响 f_u/f 的数值。Shen 以烷基过氧化物硫化天然橡胶，硫化剂用量不同的

试样的线膨胀系数 α_l 对 λ^3-1）　λ^3+2）　　　　7 - 54）
们的 f_u/f 为同一数值，验证了上述推论。Mark 对硅橡胶的研究也支持这种观点。但也有工作表明乙丙橡胶的 f_u/f 随交联度的增加而减少，而聚甲基丙酸甲酯的 f_u/f 随交联度增加而增大。交联度对于内能效应的影响目前仍无定论。

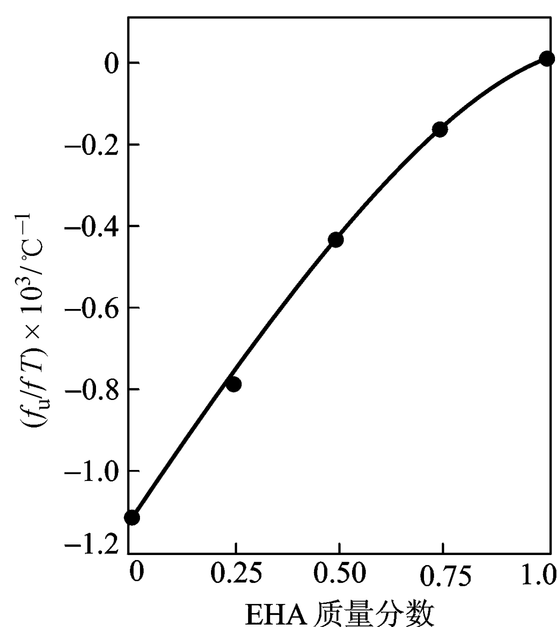
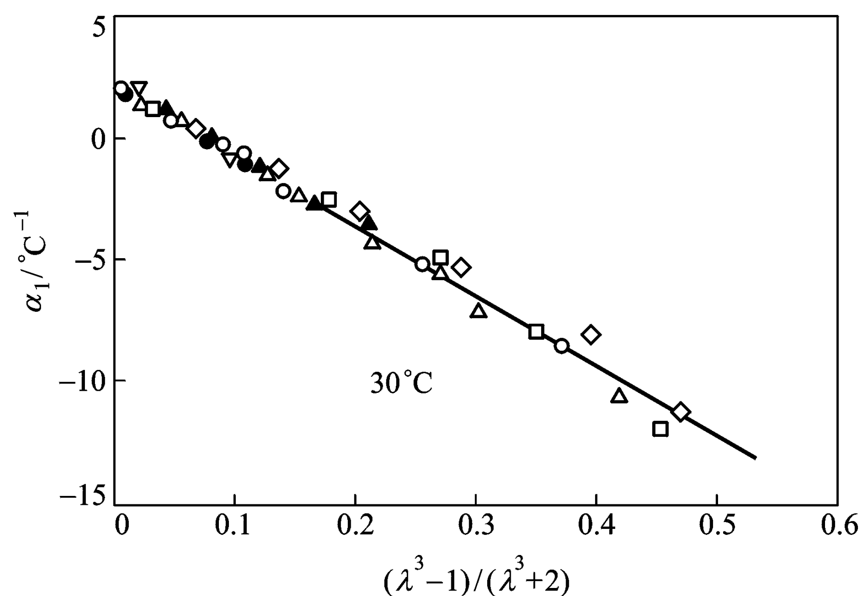


图 7 - 53　丙烯酸正丁酯 - 丙烯酸乙基己酯(EHA)　f_u/fT 同共聚物组成的关系



相对交联剂用量：●：20.0；▲：10.0；○：4.0；　：3.0；△：2.0；□：1.0；◇：0.5

图 7 - 54　不同交联程度的天然橡胶试样 α_l 对 λ^3-1）/ λ^3+2）

7.5.4　其他影响因素

网链的有限伸张性　高分子网链在小形变区和中等形变区的弹性行为可由统计理论或者 Mooney 方程描述。但在大形变区，由于网链的有限伸张性，将使弹性模量急剧升高。这一行为同网链长度有关，交联密度越高，网链越短，越容易出现这种非高斯效应
其形变之前因为溶胀已使网链有了一定程度的伸张。因此预期溶胀橡胶在较小的拉伸比下即可接近网链的极限伸张尺寸，使模量升高的临界行为提前。图 7 - 56 所示的临界拉伸比同溶胀程度的关系证明了这一结论。

应变诱发结晶　橡胶试样被拉伸后，网链沿拉伸方向取向，使其有序化程度增加，有利于结晶的形成。由于应变取向而形成结晶的现象称为应变诱发结晶。显然，应变诱发结晶的趋势随拉伸比的增加而增强。对于可形成结晶的橡胶材料，在高应变区除网链

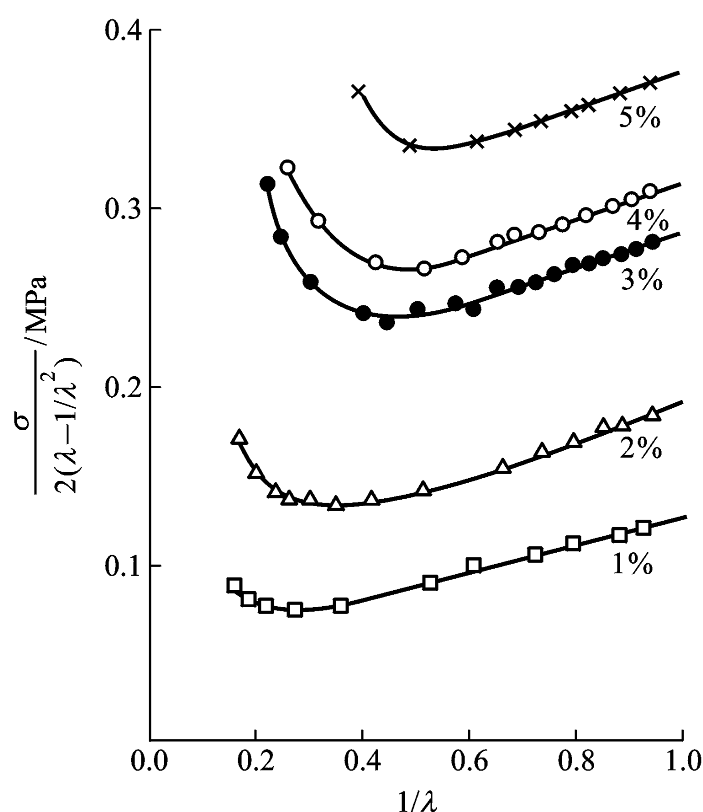


图 7 - 55　过氧化物交联橡胶的力 - 拉伸实验数据的 Mooney 图
（曲线下方数据为过氧化物含量）

的有限伸张性外，还应考虑结晶的影响。形成的结晶微区可联系起许多网链，起到“交联”的作用，引起模量的反常上升。图 7 - 57 是天然橡胶在两种温度下的拉伸曲线，0 ℃的曲线表现出了应变诱发结晶效应，可以看到在 $\lambda = 4$ 以上时应力显著升高，X 射线衍射证明此时有结晶出现。而 60 ℃时拉伸过程中几乎没有结晶效应，大形变时曲线上翘是网链的非高斯性的反映。

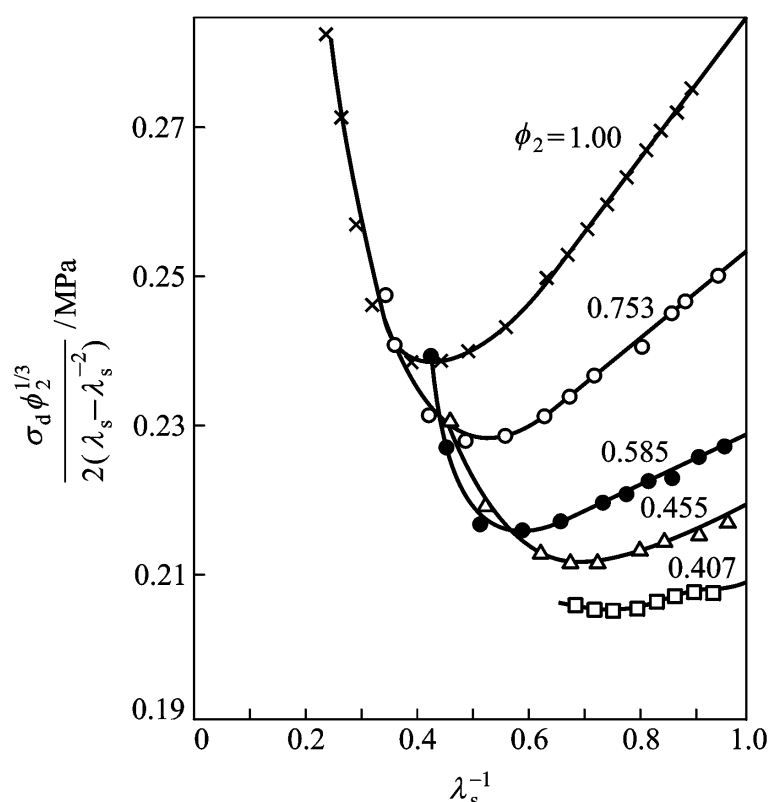


图 7 - 56　不同溶胀度的橡胶试样的 Mooney 图

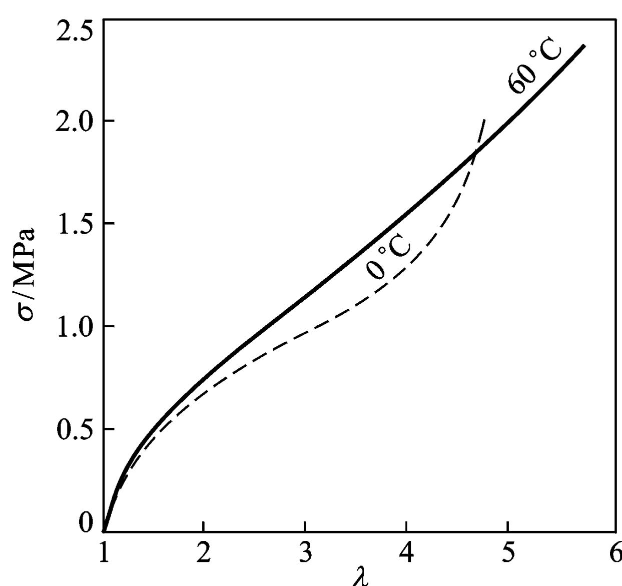


图 7 - 57　天然橡胶在 0 ℃和 60 ℃的应力 - 应变曲线

交联点官能度　普通的硫化方法使分子链上的双键或官能团连接起来，相当于交联点官能度为 4 的情况。Mark 等人采用多官能团交联剂对带有活性端基的聚二甲基硅氧烷进行交联，可制备官能度 φ 为多种指定数值的交联网，为研究 φ 对模量的影响提供了实验基础。图 7 - 58 所示为 Mark 得到的 Mooney 常数 C_1 和 C_2 同官能度 φ 的关系。可以看到，模量 $2C_1$ 随交联点官能度的增加而升高，表现出 φ 较大时可对网链产生较大的束缚。当 φ 较小时，由于交联点在网络中埋藏的牢固程度下降，可能使得非仿射形变的趋势增加，引起模量减小。$2C_2$ 及 $2C_2/2C_1$ 的数值随 φ 的增加明显减小，因此猜测 C_2 反映的是非仿射形变引起的统计理论的偏差。

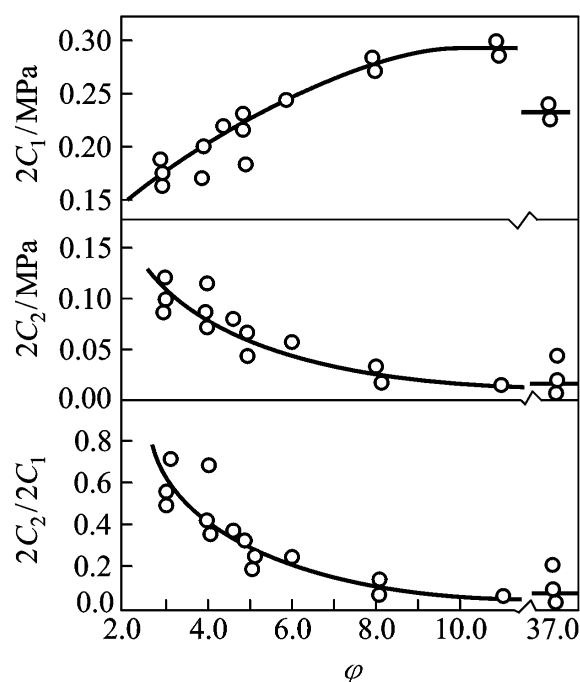


图 7 - 58　交联点官能度对 $2C_1$，$2C_2$ 和 $2C_2/2C_1$ 的影响

填料　填料在橡胶中的应用有着十分重要的意义。例如汽车轮胎中加入填料可使其模量、强度和耐磨性得到提高。能够使性能提高的填料称为增强填料，在橡胶材料中加入增强填料的工艺过程称为橡胶的补强。填料对橡胶弹性模量的影响可由 Guth - Smallwood 方程描述

$$E_f / E_0 = 1 + 2.5\phi_f + 14.1\phi_f^2 \qquad (7 - 119)$$

式中 E_f 和 E_0 分别为补强橡胶和未补强橡胶的模量。ϕ_f 为填料的体积分数。这一公式来源于刚性球悬浮于流体中引起的黏度变化的描述，它“借用”来变说明填料对弹性影响，表明至少在 $\phi_f < 0.25$ 时同实验一致。

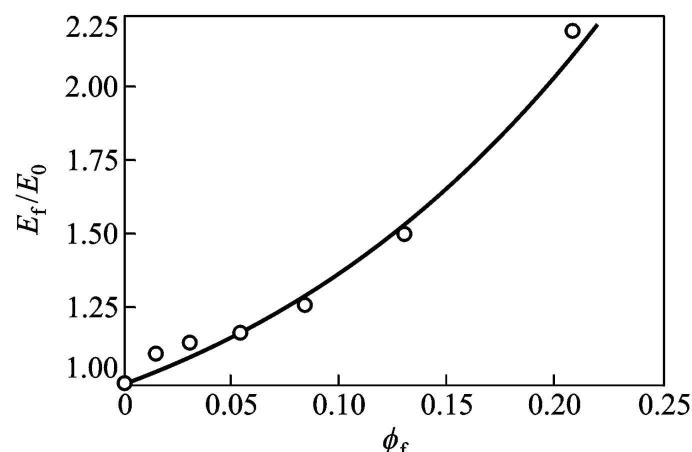


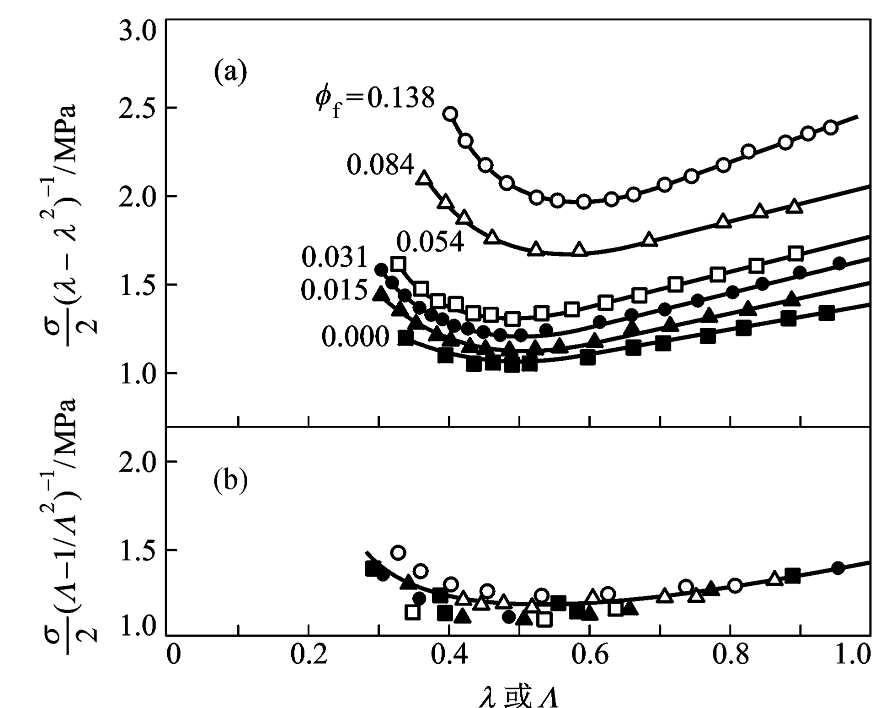
图 7 - 59　填料对天然橡胶模量的影响
[填料是 MT 炭黑，曲线是根据式

填料的增强作用可理解为刚性填料的应变放大效应。如果补强橡胶的外观应变为 ε（ε = λ − 1），由于填料本身维持在原来状态，实际上橡胶母体的应变要比 ε 来得大。把式（7 - 119）大因子，则修正后橡胶母体的拉伸比为

$$\Lambda = 1 + \varepsilon(1 + 2.5\phi_f + 14.1\phi_f^2) \qquad (7-120)$$

图 7 - 60 橡胶母体的修正拉伸比 Λ 做图 ϕ_f 不同的试样的数据基本上叠加在一起了。这说明，刚性填料起到了应变放大的作用，而对橡胶本身的弹性性质不产生影响。

填料的另一个效应是应力软化效应，如图 7 - 61 所示。相继进行两次拉伸时，后一次拉伸在前一次拉伸形变范围内应力较低。这种现象是 Mullins 首先发现的，因此也称之为 Mullins 效应。Bueche 把这种现象解释为分子链与填料的脱离或断裂现象。考虑到分子链同填料表面具有相互作用，将使链运动受到限制。因为填料颗粒之间的各个分子链长度不等，在拉伸过程中将使伸长度有限的短链脱离填料或断裂，从而削弱了填料对链运动的束缚，导致在后一次拉伸时应力减小。在较高的温度下退火，可使已软化的橡胶重新恢复到原来状态。



(a) 未采用应变放大因子；(b) 采用式 (7-120) 的应变放大因子

图 7 - 60　填充有中粒度热裂炭黑的天然橡胶的 Mooney - Rivlin 图

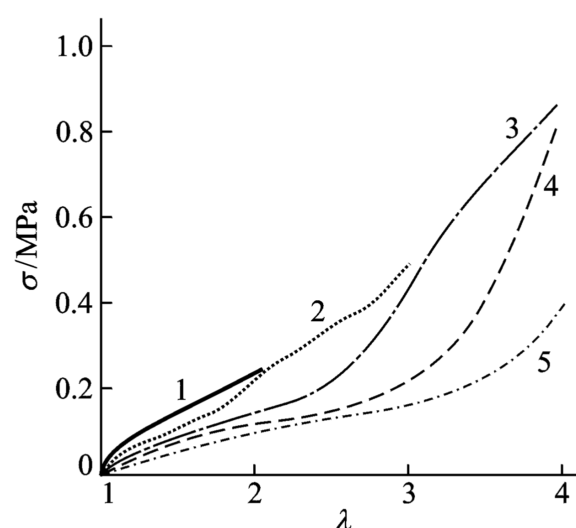


图 7 - 61　填充了可混槽黑的天然橡胶的应力软化效应
(数字表示应力 - 应变循环数)

习题

1. 由自由连接链的末端分布函数推导单个柔性高分子链在末端距为 R 时的弹性力计算公式。
2. 根据橡胶弹性理论的基本假定，推导理想交联网络的形变熵增量与形变功函增量
3. 根据上题结果，导出
   状态方程。
4. Warner 提出由下述经验公式描述单个高分子链的弹性力：

$$f = \frac{3kTR}{Nb^2 \quad 1 - (R/\ Nb)^2}$$

   试根据你所掌握的知识，定性或半定量地说明其合理性。
5. 为什么橡胶材料通常要硫化交联？SBS 树脂不经硫化交联，却可做弹性体，原因何在？
6. 温度对橡胶弹性有何影响？分析原因。
7. 简述橡胶补强机理。
8. 根据你已知的结构与性能关系的知识，举出 8 种以上可用作橡胶的高分子化合物实例及其制备单体。
9. 在乙丙橡胶
10. 反式聚异戊二烯
    预期产品的结构与性能将如何变化？
11. 两种组成基本相同的乙烯 - 丙烯共聚物，一种适于做橡胶，而另一种适于做塑料。推测其原因，如何验证你的推测？

参考文献

1 . Treloar L R G . The Physics of Rubber Elastisity . 3rd ed . Oxford: Clarendon Press, 1975 .
2 . Ward I M . Mechanical Properties of Solid Polymers . London: Wiley-Interscience, 1971 . Chaprer3, 4 .
3 . Mark J E . Physical Properties of Polymers . Washington DC: American Chem Soc . 1984 . Chapter 1
4 . 于同隐 . 高聚物的黏弹性 . 上海: 上海科学技术出版社, 1986 . 第五章
5 . Shen M, Croucher M . J Macromol Sci Revs Macromol Chem, 1975 . C12
6 . Tobolsky A V, Mark H F . Polymer Science and Materials . New York: Wiley, 1971 . Chapter 9
7 . 罗贤光 . 高分子学报 . 1994,
8 . 沈一丁 . 高分子材料科学与工程 . 1989, 5

第八章　聚合物的黏弹性

材料在外力的作用下要产生相应的响应——应变。理想的弹性固体服从胡克定律：应力正比于应变；应力恒定时，应变是一个常数，撤掉外力后，应变立即回复到零。而理想的黏性液体服从牛顿定律：应力正比于应变速率；在恒定的外力作用下，应变的数值随时间延续而线性增加，撤掉外力后，应变不再回复，即产生永久形变。这是两种极端的情况。实际物体的力学性能大都偏离这两个定律。高分子运动具有多模性，而高分子材料的力学响应是其分子运动的宏观反映，因此强烈地依赖于温度和外力作用的时间。在外力作用下，其应变行为可同时兼有弹性材料和黏性材料的特征。应力的大小既依赖于应变又依赖于应变速率。应变既包含有不可回复的永久形变，又包含有可回复的弹性形变，而可回复形变又可分为依赖于时间的高弹形变和瞬时回复的普弹形变。这种兼具黏性和弹性的性质称为黏弹性。

原则上讲，黏弹性是自然界一切物质的普遍属性。但是，小分子液体的流动响应很快，在通常的时间概念里把它看作牛顿流体；一些无机矿物质的流动响应太慢，在通常的时间概念里把它看作胡克弹性体。大多数高分子材料在通常的时间概念里则既发生可回复的弹性形变，又发生不可回复的黏流形变，是典型的黏弹性材料。

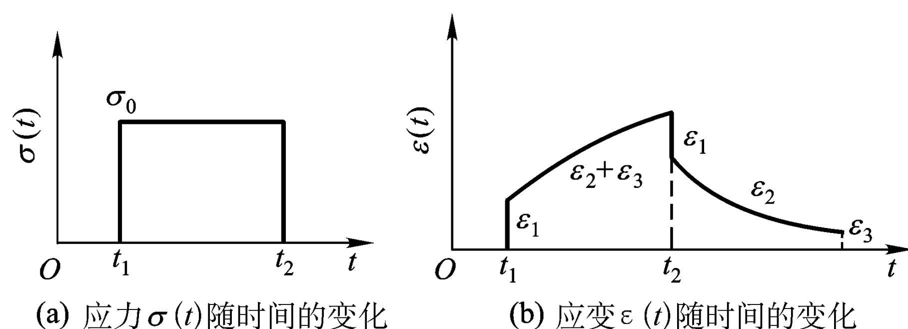
第一节　黏弹性现象

高分子材料的黏弹性因受外部环境的作用不同而表现出不同的现象。描述不同的黏弹性现象的参数也不尽相同。最基本的黏弹性现象有蠕变、应力松弛、滞后和力学损耗。

8.1.1　蠕变和应力松弛

1. 蠕变

蠕变是在一定温度和一定外力作用下，材料的形变随时间的推移而逐渐发展的现象。外部作用可以是拉伸、压缩或剪切，相应的应变则为伸长、收缩或剪切形变。黏弹性材料的形变同外力作用的时间有关。描述这种关系的应变 - 时间曲线称为蠕变曲线。如图 8 - 1 所示，在 t_1 时刻给材料加上一定的负荷 σ_0，拉伸应变 ε 随时间的延长而增加；在 t_2 时刻除掉负荷，$\sigma=0$，ε 又逐渐减小，后一过程称为蠕变回复。



(a) 应力 $\sigma(t)$ 随时间的变化　(b) 应变 $\varepsilon(t)$ 随时间的变化

图 8 - 1　蠕变示意图

从分子运动的观点分析蠕变现象，可把材料的形变分成三类：第一类为普弹形变 ε_1，它是在外力作用下由分子的键长和键角变化引起的，形变量很小，响应是瞬时的；第二类是高弹

形变 ε_2，它是由链段的运动使分子链构象发生变化而造成的；第三类是黏性流动 ε_3，是分子间质心的相对位置移动造成的。后两类分子运动单元尺寸较大，宏观形变量也较大，具有时间依赖性。蠕变过程中总的应变 ε 可看成是以上三类形变的综合反映。加荷的瞬间，ε 主要由 ε_1 贡献，然后是 ε_2 和 ε_3 的贡献。而在释荷后，首先是 ε_1 的回复，然后是 ε_2 的回复，而 ε_3 是永久形变，不能回复。

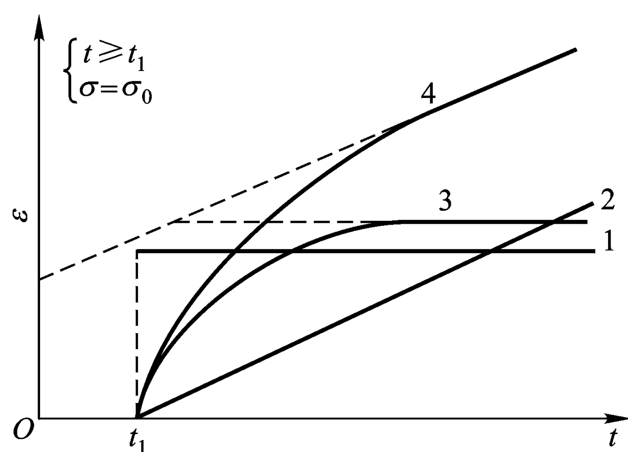
可以想象，普弹响应是瞬时的，加荷后立即达到平衡态，而高弹响应在足够长的时间后也要达到平衡态。因此，对于线型高分子来说，足够长的加荷时间之后，蠕变曲线可以认为是纯粹的黏流运动引起的形变，ε t) t 很大时将同 t 呈线性关系。而交联高分子不能发生分子间的运动，不能产生永久形变，其应变在足够长的时间后将达到平衡态，不再随时间变化 8 - 2)

蠕变现象同温度的高低和外力的大小有关。温度太低、外力太小时，形变很小、变化过程很慢，在短时间不易觉察到蠕变现象。一般来说，温度在 T_g 附近、在适当的外力作用下，链段既可以运动，又有较大的运动阻力——内摩擦力，因而只能较缓慢地运动，这时可观察到较明显的蠕变现象。

高分子材料的蠕变性能反映了该材料的尺寸稳定性。不同的材料对蠕变性能有不同的要求。譬如，精密的机械零件不能采用易蠕变的材料。同样，纤维、工程塑料等一般要用主链含芳环的刚性链以保证制品的尺寸稳定性。聚四氟乙烯的蠕变性很大，利用这一特点将其作为很好的密封材料。橡胶材料则既要求有很大的变形性，又要求有形变的快速回复能力，因而用链柔性好的高分子并使之交联以防止其不可逆形变的发生。

2. 应力松弛

应力松弛是指温度恒定、应变保持不变的情况下，材料的应力随时间延续而逐渐下降的现象。应力随时间变化的曲线称为应力松弛曲线。如图 8 - 3 所示，在形变刚发生的瞬间应力最大，然后降低。在应力松弛过程中，随着时间的延续，体系的应变可依次主要由普弹、高弹和黏流形变贡献。在足够长的时间后，应力可衰减到零。交联高分子不发生黏流运动，因而应力最后松弛到其平衡态的数值。



1：理想弹性体；2：理想黏流体；
3：交联高分子；4：线型高分子

图 8 - 2 不同材料的应变与时间的关系示意图

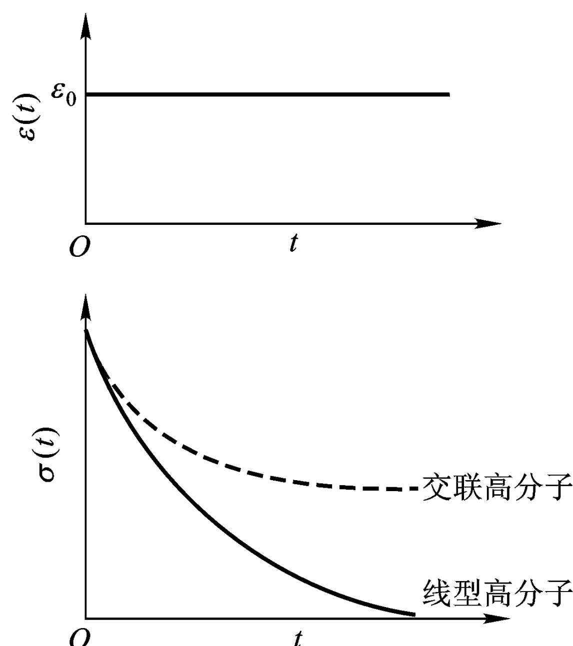


图 8 - 3 应力松弛示意图

应力松弛过程是高分子运动过程，聚合物材料发生形变

平衡状态，随着时间的延续，分子链的各运动单元要发生运动以减小乃至消除内部应力。因为高分子的运动具有温度依赖性，所以应力松弛现象要受到实验温度的影响。在很高的温度下，Tm T_g，链段运动受到的摩擦力很小，应力很快会松弛掉，甚至快到难以察觉的程度。如果温度太低，Tn T_g，虽然形变可造成很大的内应力，但由于内摩擦力很大，链段运动困难，应力松弛极慢，在短时间内也不易察觉到。只有在 T_g 附近，应力松弛现象最为明显。

8.1.2　动态黏弹性

蠕变和应力松弛现象是应力和应变之一恒定的前提下另一方随时间的变化。我们称这种黏弹性现象为静态黏弹性。在实际应用中，材料有时受到大小和方向不断变化的外力的作用，比如轮胎、传送带、齿轮等发生运动就是这种情况。理想的受力状态是材料受到呈周期性变化的外力，这时应力与应变都是周期性的，黏弹性表现为滞后和力学损耗现象，称之为动态黏弹性。

1. 滞后现象

弹性材料的力学响应是瞬时的，在交变应力的作用下，其应变呈周期性变化且与应力的相位相同。而黏弹性材料的力学响应依赖于时间，在周期性应力的作用下应变响应虽然也是周期性的，但两者的变化不同步，应变的变化要落后于应力的变化

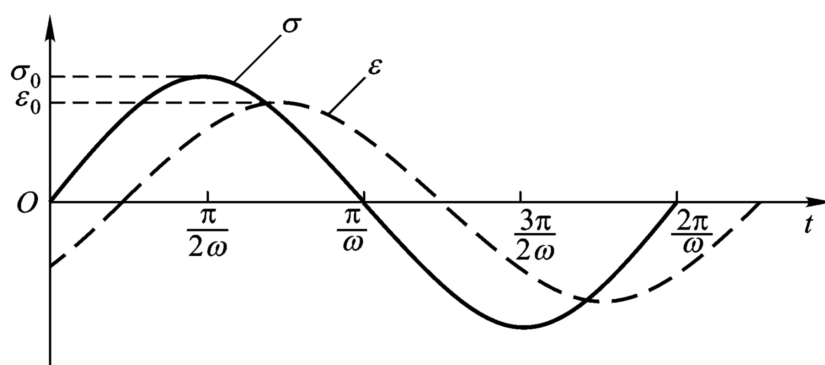


图 8 - 4　黏弹体的应力与应变的相位关系

把应力同时间的关系用正弦函数表示：

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t \qquad (8-1)$$

式中：σ_0 为最大应力　　　　ω 为外力变化的角频率。对于弹性材料，应变可表示为

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin \omega t \qquad (8-2)$$

对于黏性牛顿流体，根据牛顿流动定律有

$$\int_{\varepsilon(t_0)}^{\varepsilon(t)} d\varepsilon(t) = \frac{1}{\eta}\int_{t_0}^{t} \sigma(t)\,dt$$

由式 8 - 1)

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \qquad (8-3)$$

这里 $\varepsilon_0 = \sigma_0/\eta\omega$ 为应变最大值　　　　π 2 相位。黏弹性材料的力学响应在弹性材料与黏性材料之间，应变的变化要落后于应力的变化一个相位角 δ，其数值当在零到 π 2 之间：

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \qquad (8-4)$$

当然也可以选择应变为零时为 t 的起点，这时应力当领先于应变一个相位角 δ，即

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin \omega t$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \qquad (8-5)$$

滞后现象的发生是由于链段运动要受到内摩擦阻力作用，使得运动跟不上外力的变化，所以形变落后于应力。摩擦阻力越大，链段运动越困难，应变也就越跟不上应力的变化，δ也就越大。

高分子材料的滞后现象同样要受到分子链的化学结构的影响，刚性高分子一般滞后现象较小，而柔性高分子的滞后现象严重。此外，滞后现象还强烈地依赖于外界条件。如果外力的波动频率很低，即外力的变化很缓慢，链段的运动可以跟得上外力的变化，滞后现象就很小。如果外力变化频率适中时，链段既可以运动，又跟不上应力的变化，才出现明显的滞后现象。另一方面，链段运动的难易还受到温度的影响。在很高的温度下链段运动十分容易，而在很低的温度下链段运动十分困难以至于不能发生，这两种情况下都不会有显著的滞后现象。在 T_g 附近的温度下，链段既可以运动，又不太容易，此刻滞后现象严重。

2. 力学损耗

黏弹性材料的应变变化跟不上应力的变化，因而在循环变化过程中要消耗能量。这种消耗称为力学损耗或内耗。产生内耗的原因在于当外力在改变分子链构象的同时还要克服其内摩擦力，这种现象可以从图 8 - 5 所示的橡胶拉伸与回缩过程的应力应变曲线来说明。如果应变完全跟得上应力的变化，拉伸过程是可逆的，回缩曲线与拉伸曲线将重合在一起。这种情况如图中虚线所示，拉伸时环境对体系做多少功，回缩时体系就对环境做多少功，整个过程的能量损耗为零。黏弹性材料要发生滞后现象，拉伸时，应变达不到与其应力相适应的平衡应变位置，结果拉伸曲线总是在平衡曲线的左边；回缩时，回缩应变也达不到与应力相适应的平衡位置，结果曲线总是落在平衡曲线的右边，恒有 $\varepsilon' < \varepsilon < \varepsilon''$。故拉伸时环境对体系做的功要大于回缩时体系对环境做的功。就是说，整个过程中要有能量消耗。显然，滞后现象越严重，内耗就越大。

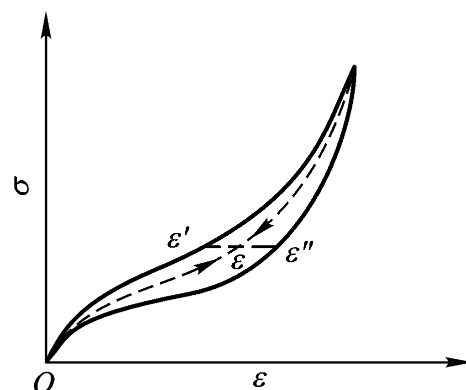


图 8 - 5　橡胶拉伸与回缩的 σ - ε 关系示意图

在动态实验中，一个周期内的能量损耗为

$$\Delta W = \int_0^{2\pi/\omega} \sigma(t)\,\mathrm{d}\varepsilon(t) = \sigma_0 \varepsilon_0 \omega \int_0^{2\pi/\omega} \sin \omega t \cos(\omega t - \delta)\,\mathrm{d}t$$

积分得

$$\Delta W = \pi \sigma_0 \varepsilon_0 \sin \delta \tag{8 - 6}$$

可见力学损耗的大小正比于滞后角 δ 的正弦。因此又称 δ 为力学损耗角。通常，为了方便，人们更愿意用损耗角的正切 $\tan\delta$ 来表示内耗的大小。

内耗的大小同分子运动的内摩擦作用直接相关。例如，顺丁橡胶没有侧基，链段运动的内摩擦阻力较小，因而有较小的内耗。与之相对应的是丁苯橡胶和丁腈橡胶，由于引入了体积较大的侧苯基和极性很强的侧氰基，增大了链运动的摩擦阻力，因而造成它们有较大的内耗。丁基橡胶因其有数目众多的侧甲基，内摩擦更严重，其内耗甚至要超过丁苯、丁腈橡胶的数值。橡胶的内耗越大，吸收冲击能量越大，其回弹性就较差，这是选择使用橡胶材料的一个值得注意的问题。

聚合物材料的内耗同交变作用力的频率的关系如图8 - 6所示。低频率时，应变可以跟上应

力的变化，需克服的内摩擦较小，内耗较小。而高频率时，链段来不及运动，内耗也很小。只有在适当的频率范围内，有明显的滞后现象，内耗出现极大值。

内耗既然是由分子运动的摩擦造成的，同分子运动的难易有关，因而同温度有关。如图 8 - 7所示，在 T_g 以下的温度下，链段运动的阻力很大以至于不能发生，外力作用下引起键长键角的变化，应变量很小，几乎同应力变化同步进行，tan δ较低。在温度趋于 T_g 时，链段运动被激发，从而在 T_g 附近有较大的内耗。温度超过 T_g 后，虽然应变值较高，但链段运动阻力随温度升高而下降，tan δ减小。在温度趋于黏流温度时，分子间的运动被激发，这种大尺寸运动使内摩擦力再次上升，内耗急剧增加。

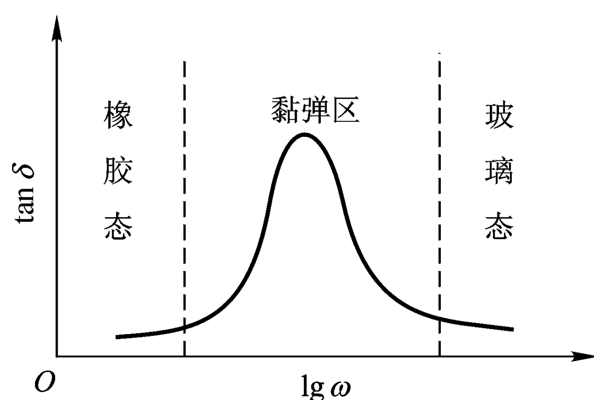


图 8 - 6　聚合物的内耗与频率的关系

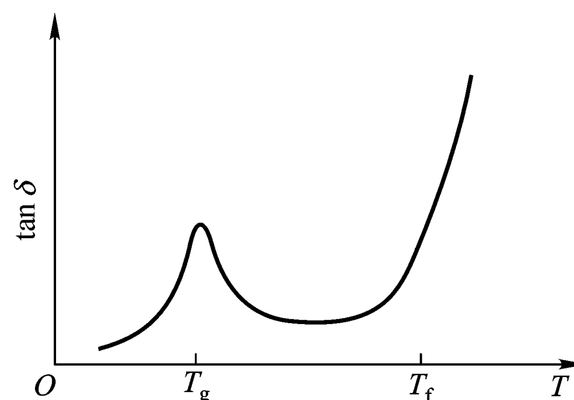


图 8 - 7　内耗同温度的关系示意图

8.1.3　黏弹性参数

表征材料的黏弹性除了可用应力、应变同时间的关系或损耗角 δ描述外，研究工作中还经常用模量、柔量等参数。由于材料具有黏弹性，决定了这些参数依赖于时间和温度。

1. 蠕变柔量和应力松弛模量

蠕变实验中，形变是时间的函数。这时可用应变与应力的比值——蠕变柔量来表征黏弹性。拉伸柔量和剪切柔量分别用符号 $D(t)$　$J(t)$

$$D(t) = \varepsilon(t)/\sigma_{t0}$$

$$J(t) = \gamma(t)/\sigma_{s0} \qquad (8 - 7)$$

式中以下标 t 和 s 区别拉伸应力与剪切应力。高分子材料的蠕变柔量与时间的关系如图 8 - 8 所示。在整个蠕变过程中柔量和时间的跨度很大，故用对数坐标表示。随着时间的延长，蠕变柔量依次对应于普弹形变、高弹形变和黏流形变的分子运动。在链段开始运动的时间前后，蠕变柔量的变化很大，可达几个数量级，明显地反映出材料的黏弹性特征，称之为黏弹区。相应的时间称为推迟时间。当时间足够长时，高弹形变达到平衡。对于交联高分子，柔量将达到平衡柔量。线型高分子则因分子间的滑移运动使柔量线性增加。

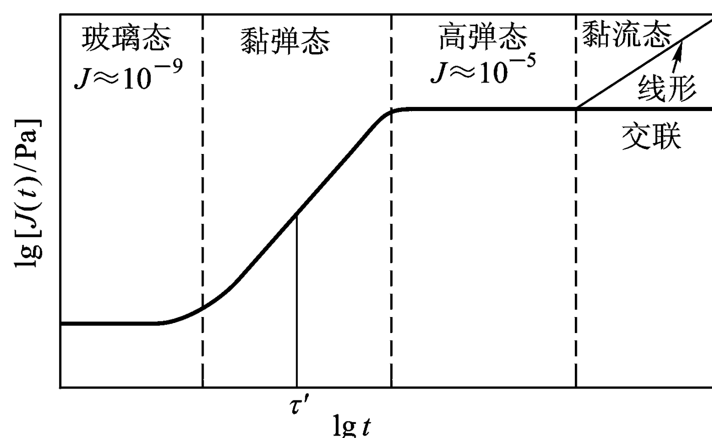


图 8 - 8　理想非晶态聚合物蠕变的 lg $J(t)$ - lg t 图（τ′为推迟时间）

应力松弛实验的应力是时间的函数。用应力同应变的比值——应力松弛模量来表征黏弹性。对于拉伸和剪切作用分别表示为

$$E(t) = \sigma_t(t)/\varepsilon_0$$

$$G(t) = \sigma_s(t)/\gamma_0 \qquad (8-8)$$

高分子材料的模量随时间的变化曲线如图 8-9所示。同柔量的变化相反，在短时间内，因只能觉察到小尺寸的运动而表现为数值较高的普弹性模量。随时间的延长，依次呈现出黏弹态、高弹态和黏流态的分子运动特征所对应的模量值。交联高分子不能发生分子间的滑移运动，因而在很长时间将达到平衡模量而不是像线型分子那样持续地下降。

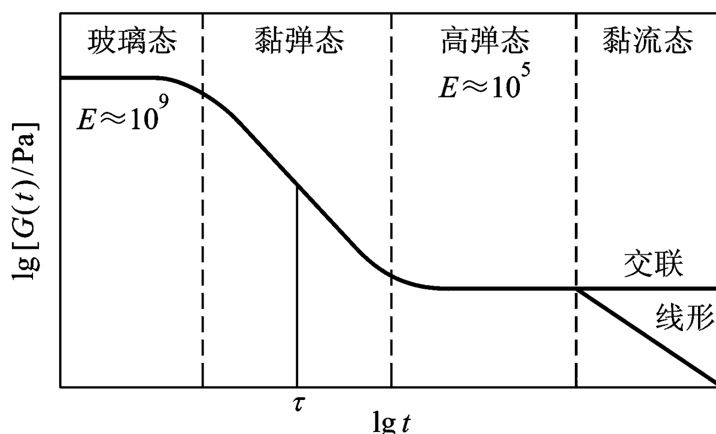


图 8-9 聚合物应力松弛的 lg G(t) - lg t 图

(τ为松弛时间)

虽然理想弹性体的模量与柔量互为倒数，但从定义式 8-7) 8-8) 力松弛模量之间一般不成简单的倒数关系。

2. 复模量与复柔量

对于动态实验，黏弹性可由损耗角 δ 表征。动态实验条件下的模量和柔量要如何表示呢？黏弹性材料的应变变化要落后于应力变化一个相位角 δ，或者说，应力变化领先于应变一个相位角 δ，因此可表示为式 8-5) 8-5)

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos\delta \sin\omega t + \sigma_0 \sin\delta \cos\omega t$$

$$= \sigma_0 \cos\delta \sin\omega t + \sigma_0 \sin\delta \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \qquad (8-9)$$

说明应力可分解成两部分，一部分与应变同相位，幅值为 $\sigma_0\cos\delta$，这部分应力是用于弹性形变的；另一部分比应变的相位提前了 π 2，幅值为 $\sigma_0\sin\delta$，用于克服摩擦作用。用这两部分应力的幅值与应变的幅值之比来表示模量，根据应力应变同相位或相差 π 2，有两种不同意义的模量：

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\cos\delta \qquad (8-10)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\sin\delta \qquad (8-11)$$

式 8-9)

$$\sigma(t) = E'\varepsilon_0 \sin\omega t + E''\varepsilon_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \qquad (8-12)$$

所以 σ t) E′和 E″同相应的交变应变的乘积之和。同相位的应力应变所确定的能量为可以逆向复原的弹性储能，而有 π 2 相位差的应力应变确定的能量损耗于体系的内摩擦，因此把 E′称为储能模量，把 E″称为损耗模量。结合式 8-11) 8-6)

$$\Delta W = \pi E'' \varepsilon_0^2 \qquad (8-13)$$

可见每一周期的能量损耗正比于损耗模量 E″和应变幅度的平方。

为了方便，把动态模量用一个复数表示，定义

$$E^* = E' + \mathrm{i}E'' \tag{8-14}$$

E'，E''，E^* 同 δ 的关系可清楚地表示在复平面上（8-10）

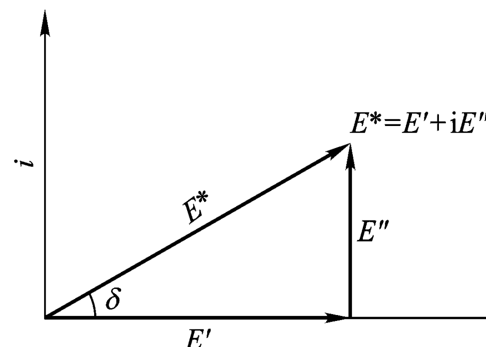


图 8-10 表示在复平面上的复模量

数形式：

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega t + \delta)} \tag{8-15}$$

复模量定义为复数应力与应变的比值：

$$E^* = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\cos\delta + \mathrm{i}\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\sin\delta \tag{8-16}$$

实部为储能模量 E'，虚部为损耗模量 E''。

动态模量的大小用 E^* 的绝对值表示：

$$|E^*| = (E'^2 + E''^2)^{1/2} \tag{8-17}$$

通常 $E'' \ll E'$，所以常用 E' 直接代表材料的绝对模量。

用类似的方法可以定义复柔量 D^*：

$$D^* = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma(t)} = \frac{\varepsilon_0}{\sigma_0}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta} \tag{8-16'}$$

把实部与虚部分开：

$$D^* = \frac{\varepsilon_0}{\sigma_0}\cos\delta - \mathrm{i}\frac{\varepsilon_0}{\sigma_0}\sin\delta = D' - \mathrm{i}D'' \tag{8-18}$$

D' 和 D'' 分别与储能和耗能部分相对应，称为储能柔量和损耗柔量。

如果交变应力不是拉伸力而是剪切力，相应的应变为切应变，则类似地得到 G^* 和 J^*：

$$G^* = G' + \mathrm{i}G'' \tag{8-14'}$$

$$J^* = J' - \mathrm{i}J'' \tag{8-18'}$$

可以证明，损耗角的正切可表示为任意两个相对应的损耗参数与储能参数的比值：

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} = \frac{D''}{D'} = \frac{G''}{G'} = \frac{J''}{J'} \tag{8-19}$$

根据复模量与复柔量的定义可知，两者之间呈倒数关系，彼此的实部与实部、虚部与虚部的参数之间有下述联系：

$$E' = \frac{D'}{D'^2 + D''^2} = \left[D'(1 + \tan^2\delta)\right]^{-1}$$

$$D' = \frac{E'}{E'^2 + E''^2} = \left[E'(1 + \tan^2\delta)\right]^{-1}$$

$$E'' = \frac{D''}{D'^2 + D''^2} = \left[D''\left(1 + \frac{1}{\tan^2\delta}\right)\right]^{-1}$$

$$D'' = \frac{E''}{E'^2 + E''^2} = \left[E''\left(1 + \frac{1}{\tan^2\delta}\right)\right]^{-1} \tag{8-20}$$

动态黏弹性同作用频率和温度有关，因此 E' 和 E'' 等参数是温度和频率的函数。在一定温度下，高分子材料的动态黏弹性参数对频率作图称为动态力学频率谱。图 8-11 为一个不出现

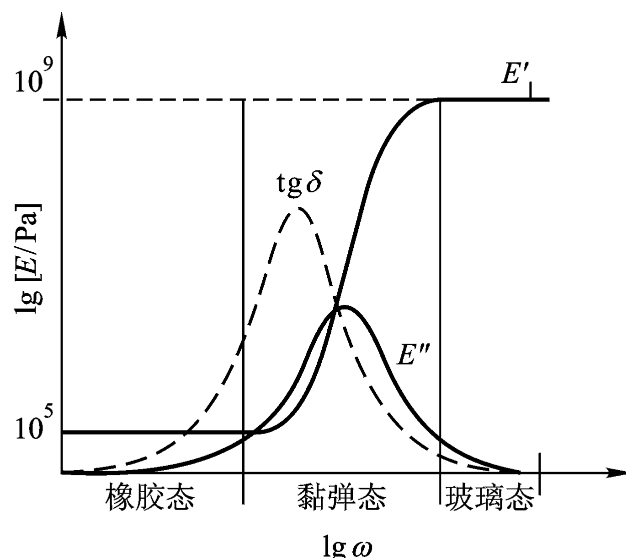


图 8 - 11　复数模量 $E' + \mathrm{i}E''$与频率 ω 的依赖关系

流动态的典型的黏弹性固体的频率谱。在低频下，外力的作用频率比运动单元的松弛时间的倒数小得多，即 ωn τ^{-1}，运动单元的运动完全能跟上应力的变化，表现为橡胶态的力学行为，E'较小　　10^5 Pa)随频率变化。因为分子运动容易，能量消耗也较小，E''近于零。在高频区，应力变化频率比运动单元的松弛时间的倒数高得多，即 ωm　τ^{-1}，运动单元基本上来不及跟随交变外力发生运动，表现为玻璃态的力学行为，E'较大　　10^9 Pa)
ω同链段运动的松弛时间相匹配时　$\omega \approx \tau^{-1}$)性现象最为显著，E'随频率的增加而增加，E''和 tan δ均出现极大值。也可以在频率固定的情况下，通过改变温度来研究高分子材料的黏弹性。这时随着温度的升高材料依次表现出玻璃态、黏弹态、橡胶态乃至黏流态的力学特征，称之为动态力学温度谱。

3. 复黏度

受正弦振动的黏弹性材料的行为也可用复黏度 η^* 的概念来表征。把切应力与切应变以复数表示:

$$\gamma\quad t) = \gamma_0 e^{\mathrm{i}\omega t}$$
$$\sigma\quad t) = \sigma_0 e^{\mathrm{i}(\omega t + \delta)}$$

切变速率可表示为

$$\gamma'\ \ t) \equiv \mathrm{d}\gamma\quad t)\ \ \mathrm{d}t = \mathrm{i}\omega\gamma_0 e^{\mathrm{i}\omega t} \tag{8 - 21}$$

由牛顿定律定义 η_s^*，则有

$$\eta_s^* = \frac{\sigma\quad t)}{\gamma'\ \ t)} = \frac{\sigma_0 e^{\mathrm{i}\quad \omega t + \delta)}}{\mathrm{i}\omega\gamma_0 e^{\mathrm{i}\omega t}} \tag{8 - 22}$$

令

$$\eta_s' = \frac{1}{\omega}\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\sin\ \delta$$
$$\eta_s'' = \frac{1}{\omega}\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\cos\ \delta \tag{8 - 23}$$

则有

$$\eta_s^* = \eta_s' - \mathrm{i}\,\eta_s'' \tag{8 - 24}$$

这里，η_s'表示应力与应变速率同相位，即应力与应变差 π 2 相位时的黏度，是能量损耗的量度；η_s''对应于应力与应变同相位的黏度，是能量储存的量度。对比复模量的定义可知:

$$\eta_s' = G''/\ \omega$$
$$\eta_s'' = G'/\ \omega \tag{8 - 25}$$

类似地可定义动态拉伸作用时材料的复黏度 η_t^*，它同拉伸模量的关系为

$$\eta_t' = E''/\ \omega$$
$$\eta_t'' = E'/\ \omega \tag{8 - 25'}$$

第二节　黏弹性的数学描述

黏弹性材料的应力与应变之间不具备简单的关系。黏弹性现象的数学描述的目的是建立包含时间参量的本构关系，把应力、应变及其他黏弹性参数联系起来。关于黏弹性的唯象理论业已发展得比较完善和充分，为黏弹性研究提供了必要的基础。另一方面，从高分子结构特点出发的分子模型理论的发展对聚合物的黏弹性本质的了解起到了重要作用。本节着重论述唯象理论，对分子理论则只做简单介绍。

8.2.1　Boltzmann 叠加原理

Boltzmann 叠加原理是线性黏弹性理论的基础，它给出了应力与应变在时间进程中的积分关系即积分型的本构方程。利用这一关系可把不同的黏弹性参数联系起来。

1. 黏弹性积分表达式

对于材料的蠕变过程，Boltzmann 原理指出：形变是整个负荷历史的函数，每一次阶跃式加荷对以后应变的贡献是独立的，最终形变等于各个加荷所贡献的形变的加和。

考虑在零时刻，给试样加上应力 σ_0，则该负荷对时刻 t 的应变贡献为

$$\varepsilon_0(t)=\sigma_0 D(t)$$

这里 D 为材料的柔量，它是时间的函数。如果在时刻 u_1 施加于试样上的应力为 σ_1，则它在 t 时刻引起的应变为

$$\varepsilon_1(t)=\sigma_1 D(t-u_1)$$

按照 Boltzmann 叠加原理，如果在 0 时刻加荷 σ_0、在 u_1 时再加荷 σ_1，则在 t 时刻 $(t>u_1)$ 　　　ε_0 和 ε_1 的加和　　8-12)

$$\varepsilon(t)=\sigma_0 D(t)+\sigma_1 D(t-u_1)$$

推广到多次阶跃加荷的情况，在时刻 u_1，u_2，u_3，…，u_n 分别施加应力 $\Delta\sigma_1$，$\Delta\sigma_2$，$\Delta\sigma_3$，…，$\Delta\sigma_n$，在 t 时刻 $(t>u_n)$

$$\varepsilon(t)=\sum_{i=1}^{n}\Delta\sigma_i D(t-u_i) \tag{8-26}$$

如果是连续加荷的，随时间的变化率为 $\partial\sigma(u)/\partial u$

$$\varepsilon(t)=\int_{-\infty}^{t}D(t-u)\frac{\partial\sigma(u)}{\partial u}\mathrm{d}u \tag{8-27}$$

这里积分下限取 $-\infty$ 是因为 t 以前的整个应力历史对 t 时的应变都有贡献，上限取 t 是因为 t 以后的应力对 t 时的应变没有影响。方程 8-27)　　　　　　　　　　　- 应变关系。令 $s=t-u$，得

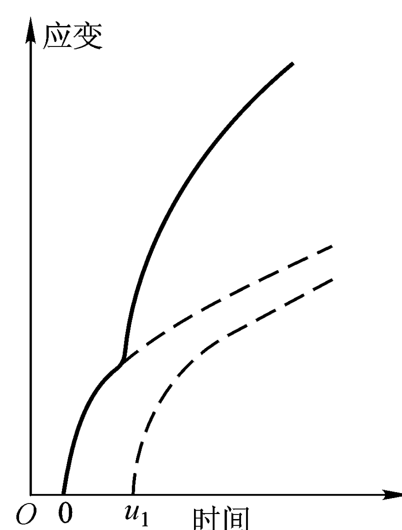


图 8-12　两次加荷引起的应变的叠加示意图

$$\varepsilon(t)=-\int_{0}^{\infty}D(s)\frac{\partial\sigma(t-s)}{\partial s}\mathrm{d}s \tag{8-28}$$

假定 $\sigma(-\infty)=0$，利用分部积分可将方程 8-28)

$$\varepsilon(t)=D(0)\sigma(t)+\int_{0}^{\infty}\sigma(t-s)\frac{\partial D(s)}{\partial s}\mathrm{d}s \tag{8-29}$$

需注意，这时变量 $s=0$ 时对应于进行应变测量的时刻，而 $s>0$ 时对应于测量之前的时刻，故 s 的值域为 $0,\infty)$

类似地应用 Boltzmann 叠加原理处理阶跃形变过程对应力的影响，这时 t 时刻的应力为此前所有应变引起的应力的总和：

$$\sigma\quad t)=\sum_{i=1}^{n}\Delta\varepsilon_i E\quad t-u_i)$$

应变连续变化时有

$$\sigma\quad t)=\int_{-\infty}^{t}E(t-u)\frac{\varepsilon(u)}{u}\mathrm{d}u \tag{8-30}$$

对上式引入变量 $s=t-u$，再分部积分，得到它的另两种等价表达式：

$$\sigma\quad t)=-\int_{0}^{\infty}E(s)\frac{\varepsilon(t-s)}{s}\mathrm{d}s \tag{8-31}$$

$$\sigma\quad t)=E(0)\varepsilon(t)+\int_{0}^{\infty}\varepsilon(t-s)\frac{E(s)}{s}\mathrm{d}s \tag{8-32}$$

2. 蠕变柔量和应力松弛模量的关系

从定义可知 $D\quad t)\qquad E\quad t)$ Boltzmann 叠加原理，考虑对应变的叠加时，通过蠕变柔量把应力与应变联系起来；而考虑对应力的叠加时，则通过应力松弛模量把应力与应变联系起来。借助函数的 Laplace 变换，可由此导出蠕变柔量与应力松弛模量的关系

$$\int_{0}^{t}D\quad u)E(t-u)\mathrm{d}u=t \tag{8-33}$$

理想弹性体的 D 和 E 为常数，代入上式可得两者为倒数关系。所以它是包含在式 8-33) 一个特例，而式 8-33) Maxwell 模型得到

$$E\quad t)=E(0)\mathrm{e}^{-t/\tau}$$

$$D\quad t)=\frac{1}{E(0)}\quad 1+\frac{t}{\tau}$$

应用方程 8-33) $E\quad t)\quad D\quad t)$ 接推导的结果相同。

3. 动态性质与静态性态的关系

Boltzmann 叠加原理给出了应力与应变关系的一般形式——本构方程的积分表达式。由此出发，把应力和应变作为周期性变化的函数，可导出动态黏弹性参数与静态实验参数的关系。

由式

$$\varepsilon\quad t-s)=\varepsilon_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega\quad t-s)}$$

所以

$$\frac{\varepsilon(t-s)}{s}=-\mathrm{i}\omega\varepsilon_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega(t-s)}=-\mathrm{i}\omega\varepsilon(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega s}$$

代入式 8-31)

$$\sigma\quad t)=\varepsilon(t)\int_{0}^{\infty}\mathrm{i}\omega E(s)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega s}\mathrm{d}s \tag{8-34}$$

动态模量 $E^*(\omega)$

$$E^*(\omega)=\frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)}=\int_0^\infty \omega E(s)\sin\omega s\,\mathrm{d}s+\mathrm{i}\int_0^\infty \omega E(s)\cos\omega s\,\mathrm{d}s \tag{8-35}$$

储能模量和损耗模量分别与上式的实部和虚部对应:

$$E'(\omega)=\omega\int_0^\infty E(s)\sin\omega s\,\mathrm{d}s \tag{8-36}$$

$$E''(\omega)=\omega\int_0^\infty E(s)\cos\omega s\,\mathrm{d}s \tag{8-37}$$

可见动态模量是静态模量的傅里叶变换　B1)

$$E(s)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^\infty \frac{E^*(\omega)}{\mathrm{i}\omega}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega s}\mathrm{d}\omega \tag{8-38}$$

$$E(s)=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty E'(\omega)\sin\omega s\,\mathrm{d}\ln\omega \tag{8-39}$$

$$E(s)=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty E''(\omega)\cos\omega s\,\mathrm{d}\ln\omega \tag{8-40}$$

从式

$$D^*(\omega)=\mathrm{i}\omega\int_0^\infty D(s)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega s}\mathrm{d}s$$

$$D'(\omega)=\omega\int_0^\infty D(s)\sin\omega s\,\mathrm{d}s$$

$$D''(\omega)=-\omega\int_0^\infty D(s)\cos\omega s\,\mathrm{d}s \tag{8-41}$$

从方程

$$E^*(\omega)=E(0)+\int_0^\infty \frac{E(s)}{s}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega s}\mathrm{d}s \tag{8-42}$$

$$D^*(\omega)=D(0)+\int_0^\infty \frac{D(s)}{s}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega s}\mathrm{d}s \tag{8-43}$$

由复黏度同模量的关系可得

$$\eta_t'(\omega)=\int_0^\infty E(s)\cos\omega s\,\mathrm{d}s$$

$$\eta_t''(\omega)=\int_0^\infty E(s)\sin\omega s\,\mathrm{d}s \tag{8-44}$$

外推到 $\omega\to 0$，即应变速率无限慢时得到稳态黏度同模量的关系为

$$\eta_{t0}=\eta_t'(\omega)]_{\omega\to 0}=\int_0^\infty E(s)\,\mathrm{d}s \tag{8-45}$$

上述推导的是材料受到拉伸力发生拉伸应变的情况。对于剪切实验这些关系同样成立，只需把表述拉伸的符号换成表述剪切的相应的符号即可。另外，上述公式推导隐含着一个假定：无限长时间后模量将松弛到零，即 $E(\infty)=0$。这当然不符合交联高分子的情况。它在足够长时间后将松弛到平衡模量 E_e。引入函数 $E(t)-E_e]$　$E(t)-E_e]$　$E(t)$　$E_e=0$ 时为线型高分子的情况，$E_e>0$ 时为交联高分子的情况。

8.2.2　力学模型

Boltzmann 叠加原理给出了本构方程的积分表达式。为了方便，还可以用微分方程描述黏弹性，应力和应变作为时间的函数，当满足下述最一般的微分关系：

$$a_0\sigma + a_1\frac{d\sigma}{dt} + a_2\frac{d^2\sigma}{dt^2} + \cdots = b_0\varepsilon + b_1\frac{d\varepsilon}{dt} + b_2\frac{d^2\varepsilon}{dt^2} + \cdots$$

在方程两边取第一项即为胡克弹性体的情况，左边取第一项、右边取第二项则为牛顿黏流体的情况。一般可取有限项描述黏弹性的实验数据。这类微分方程的建立可由对一定的力学模型体系的理论分析来实现。

1. Maxwell 模型

为了从现象上模拟材料的黏弹行为，采用两种基本力学元件

簧，其运动服从胡克定律，应力正比于应变，比例系数为弹簧的杨氏模量，其倒数为弹簧的柔量；另一种是牛顿黏壶，其应变对应于充满黏度为 η 的液体的圆筒同活塞的相对运动，可用牛顿流动定律描述应力 - 应变关系。力学模型的方法是把这两种元件按一定方式组合起来，建立组合体系的运动方程并用来描述实际材料的黏弹性。

Maxwell 模型由一个弹簧和一个黏壶串联而成　　　　ε 为两个元件各自的应变 ε_1 和 ε_2 之和，体系的总应力与元件各自的应力彼此相等。

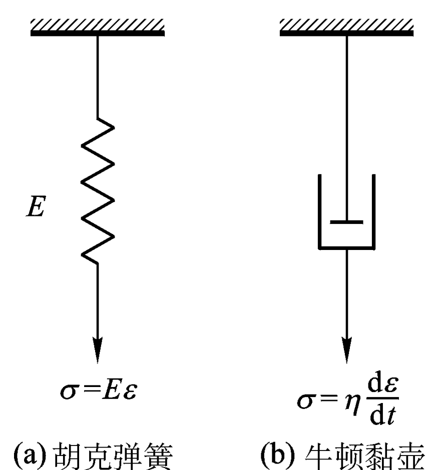


图 8 - 13　力学元件

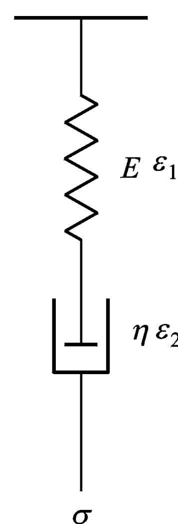


图 8 - 14　Maxwell 模型

因为 $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$，所以有

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt} \tag{8 - 46}$$

由胡克定律和牛顿定律可知

$$\frac{d\varepsilon_1}{dt} = \frac{1}{E}\frac{d\sigma}{dt}$$

$$\frac{d\varepsilon_2}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} \tag{8 - 47}$$

代入式 8 - 46)　　　　Maxwell 模型的本构方程：

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E}\frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \tag{8 - 48}$$

应力松弛实验中试样瞬时达到应变 ε_0 并维持其恒定。对于 Maxwell 模型，弹簧的应变响应是瞬时的，黏壶则由于黏滞作用在开始时来不及应变。因此，起始应变完全由弹簧贡献，而两个元件的起始应力为 σ_0。随后，黏壶被慢慢拉开，弹簧逐渐回缩，总应变 ε_0 由弹簧和黏壶分担。最后弹簧的形变收缩到零，应力将松弛到零，ε_0 完全由黏壶提供。这就是 Maxwell 模型模拟的应力松弛全过程。因为总应变恒定，所以 $\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}t=0$，代入方程 8 - 48)

$$\frac{1}{E}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t}+\frac{\sigma}{\eta}=0$$

当 $t=0$ 时，$\sigma=\sigma_0$，所以有

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma(t)}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\sigma}=-\int_0^t\frac{E}{\eta}\mathrm{d}t$$

由此得到 Maxwell 模型给出的应力随时间的变化为

$$\sigma(t)=\sigma_0\mathrm{e}^{-t/\tau} \tag{8-49}$$

式中 $\tau=\eta/E$，称为松弛时间。当 $t=\tau$ 时，$\sigma=\sigma_0\mathrm{e}^{-1}$，所以 τ 表示形变固定时由于黏性流动使应力松弛到起始应力的 e^{-1} 倍时所需要的时间。τ 由黏壶的黏度和弹簧的模量来决定，就是说，不同材料的应力松弛行为对应于力学元件的不同的模量与黏度。

把式(8 - 49)　　　ε_0，即得应力松弛模量的表达式:

$$E(t)=E(0)\mathrm{e}^{-t/\tau} \tag{8-50}$$

式中 $E(0)=\sigma_0/\varepsilon_0$，表示起始模量，显然它等于胡克弹簧的模量 E。以 $\lg[E(t)/E(0)]$　$\lg(t/\tau)$ 8 - 15)　　$t \ll \tau$ 时，Maxwell 模型的力学行为如同一个弹簧的作用。当 $t \gg \tau$ 时，则好像一个黏壶的作用，模量松弛到零。当 t 与 τ 相当时，响应是黏壶与弹簧的共同作用，黏弹性现象显著。

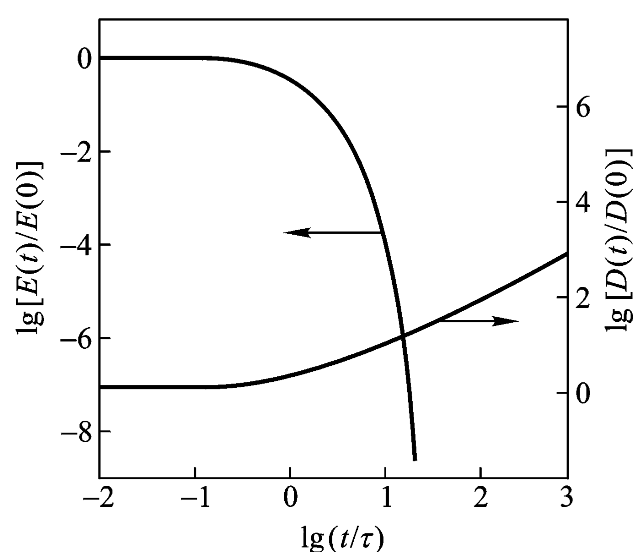


图 8 - 15　Maxwell 模型的应力松弛模量与蠕变柔量同 t 的关系

对于蠕变实验，$\sigma=\sigma_0$ 为一常数，所以 $\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}t$ 为零，代入方程 8 - 48)

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t}=\frac{\sigma_0}{\eta}$$

还原成牛顿流体的运动方程。因为弹簧的响应是瞬时的，所以开始的瞬间 $\varepsilon(0)=\varepsilon_1=D\sigma_0$，在以后 ε_1 将保持这一数值而 ε_2 不断增加，根据这一边界条件积分上式有

$$\int_{D\sigma_0}^{\varepsilon(t)}\mathrm{d}\varepsilon=\int_0^t\frac{\sigma_0}{\eta}\mathrm{d}t$$

即

$$\varepsilon(t)=D\sigma_0+\frac{\sigma_0}{\eta}t \tag{8-51}$$

两边除以 σ_0，得到 Maxwell 模型的蠕变柔量的表达式:

$$D(t)=D\left(1+\frac{t}{\tau}\right) \tag{8-52}$$

可见 $t \ll \tau$ 时完全为弹性行为，$t \gg \tau$ 时则为黏性行为，$t\approx\tau$ 时为黏弹行为。图 8 - 15 中一并给

出了 $\lg[D(t)/D(0)]$ $\lg(t/\tau)$

在动态实验中，应力是周期性变化的，我们有

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{i\omega t}$$

$$\varepsilon(t) = \sigma(t)/E^*(\omega)$$

对 t 求导得

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = i\omega\sigma(t)$$

$$\frac{d\varepsilon(t)}{dt} = i\omega\sigma(t)/E^*(\omega) \tag{8-53}$$

代入方程 8-48)

$$\frac{i\omega\sigma(t)}{E^*(\omega)} = \frac{i\omega\sigma(t)}{E} + \frac{\sigma(t)}{\eta}$$

两端除以 $\sigma(t)$ $\tau = \eta/E$，整理上式得

$$E^*(\omega) = \frac{Ei\omega\tau}{1 + i\omega\tau} = \frac{E\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} + i\frac{E\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{8-54}$$

于是有

$$E'(\omega) = \frac{E\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$E''(\omega) = \frac{E\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\tan\delta = \frac{1}{\omega\tau} \tag{8-55}$$

这些关系给出的图像如图 8-16 所示。定性地说，E'和 E''的形状是对的，但 $\tan\delta$ 的形状不对。

用类似的处理可求出复柔量 D^* 的表达式，它也可由 E^* 直接求出:

$$D^*(\omega) = \frac{1}{E^*(\omega)} = D - i\frac{D}{\omega\tau} \tag{8-56}$$

即使定性地看，Maxwell 模型给出的 D^* 同 ω 的关系也是不合适的。

2. Voigt 模型

Voigt 模型由一个胡克弹簧与一个牛顿黏壶并联而成

与总应变相等，而应力为两部分之和:

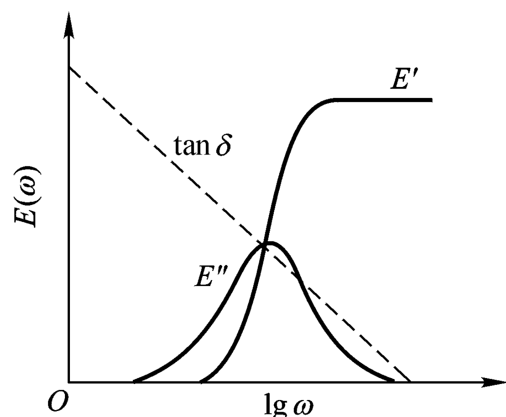


图 8-16 Maxwell 模型的动态力学行为

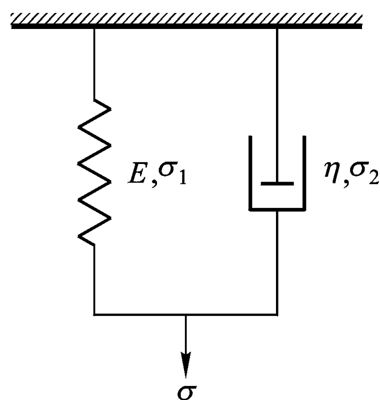


图 8-17 Voigt 模型

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$$

由此得到 Voigt 模型的本构方程为

$$\sigma = E\varepsilon + \eta\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t} \tag{8 - 57}$$

对于蠕变过程，$\sigma = \sigma_0$ 为常数，于是有

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon \quad t)}{\sigma_0 - E\varepsilon(t)} = \frac{\mathrm{d}t}{\eta}$$

当 $t = 0$ 时，$\varepsilon = 0$，积分上式得

$$\varepsilon \quad t) = \frac{\sigma_0}{E} \quad 1 - \mathrm{e}^{-t/\tau} \quad = \varepsilon(\infty) \quad 1 - \mathrm{e}^{-t/\tau} \tag{8 - 58}$$

式中 $\varepsilon \quad \infty)$　　$t\to\infty$时的平衡应变，$\tau = \eta/ E$，称为推迟时间。上式除以 σ_0，得到蠕变柔量:

$$D \quad t) = D \quad 1 - \mathrm{e}^{-t/\tau} \tag{8 - 59}$$

在蠕变回复过程中，$\sigma = 0$，方程 8 - 57)

$$E\varepsilon \quad t) + \eta\frac{\mathrm{d}\varepsilon(t)}{\mathrm{d}t} = 0$$

以 $\varepsilon \quad 0)$

$$\varepsilon \quad t) = \varepsilon(0)\mathrm{e}^{-t/\tau} \tag{8 - 60}$$

可见除去外力后的蠕变回复过程中 ε 以 $\mathrm{e}^{-t/\tau}$的倍率降低，同 Maxwell 模型给出的应力的松弛行为相似。

用 Voigt 模型模拟动态力学行为，令

$$\varepsilon \quad t) = \varepsilon_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$$

则有

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon \quad t)}{\mathrm{d}t} = \mathrm{i}\omega\varepsilon(t)$$

以及

$$\sigma \quad t) = \varepsilon(t)/ D^*(\omega)$$

代入本构方程 8 - 57)

$$\frac{\varepsilon \quad t)}{D^*(\omega)} = E\varepsilon(t) + \mathrm{i}\omega\eta\varepsilon(t)$$

解得复柔量为

$$D^*(\omega) = \frac{1}{E + \mathrm{i}\omega\eta} = \frac{D}{1 + \omega^2\tau^2} - \mathrm{i}\frac{D\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{8 - 61}$$

于是有

$$D' = \frac{D}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$D'' = \frac{D\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\tan\delta = \omega\tau \tag{8 - 62}$$

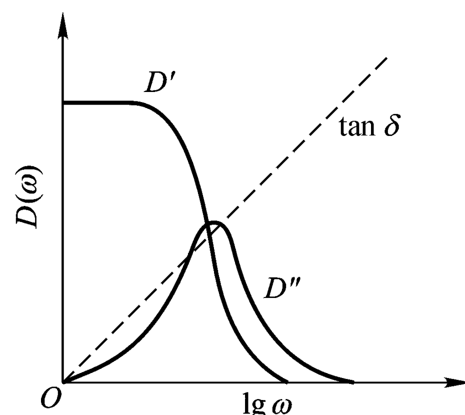


图 8 - 18　Voigt 模型的动态力学行为

上述关系的图像如图 8 - 18 所示，D'和 D''的曲线形状同实际情况一致，但 $\tan\delta$ 的形状仍不对。类似地处理也可得到复模量的表达式:

$$E^*(\omega) = E + \mathrm{i}\omega\eta \tag{8 - 63}$$

显然它同实际情况不符。

对于应力松弛过程，$\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}t=0$，这时运动方程 8 - 60)　　　　　　　　Voigt 模型处理应力松弛过程是不合适的，因为黏壶的黏度的限制，体系不可能发生瞬时形变。

应用 Boltzmann 叠加原理给出的变换关系，由式

符合 Boltzmann 叠加关系。反过来，从模型直接得到了这些公式表明 Boltzmann 叠加关系成立。就是说，Boltzmann 叠加原理与力学模型对黏弹行为的描述是等价的。

3. Burgers 模型

Maxwell 模型与 Voigt 模型在定性描述黏弹行为的某些方面是成功的，但也存在着一定的问题。具体地说：Maxwell 模型基本上反映了线型高分子

变过程以及交联高分子的应力松弛过程的模拟就不合适了。在动态实验中 Maxwell 模型可定性地反映 $E'(\omega)$和 $E''(\omega)$　　　　tan δ 和复柔量的描述是不成功的。Voigt 模型基本上反映了交联高分子

为。在动态实验中，Voigt 模型定性地反映了 $D'(\omega)$和 $D''(\omega)$　　　　tan δ 不符合实际情况。原因在于两种模型都不能完整地反映高分子的各种运动。为此设计用四个基本力学元件的组合来模拟高分子材料的黏弹行为。

Burgers 模型又称四元件模型，如图 8 - 19 所示，可看作为一个 Maxwell 单元和一个 Voigt 单元串联而成，不过通常把黏壶放在最后。Burgers 模型是根据高分子的运动机理而设计的。第一部分为一个胡克弹簧，对应于分子的键长键角变化引起的普弹形变；第二部分为一个 Voigt 单元，对应于高分子链段运动引起的高弹形变；第三部分是一个黏壶，对应于高分子的黏流运动引起的永久形变。体系的总应变 ε 是三个部分的应变之和：

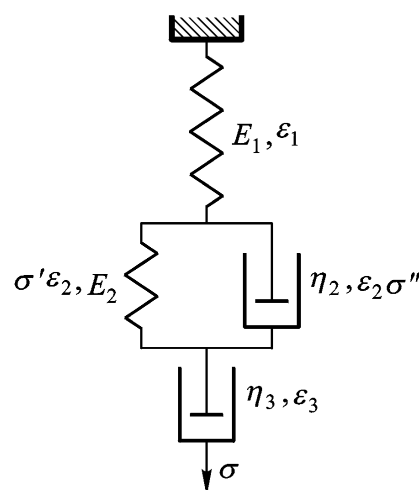


图 8 - 19　四元件模型

$$\varepsilon=\varepsilon_1+\varepsilon_2+\varepsilon_3 \tag{8-64}$$

三个部分的应力与总应力相等。第一和第三部分的应力可分别表示为

$$\sigma=E_1\varepsilon_1 \qquad \sigma=\eta_3\frac{\mathrm{d}\varepsilon_3}{\mathrm{d}t}$$

第二部分的应力为 σ'和 σ''之和，根据胡克定律和牛顿定律可知

$$\sigma=E_2\varepsilon_2+\eta_2\frac{\mathrm{d}\varepsilon_2}{\mathrm{d}t}$$

为了导出 Burgers 模型的本构方程，我们采用微分算子进行运算。以算子 D 表示 $\mathrm{d}/\mathrm{d}t$，则 ε_2 和 ε_3 可表示为

$$\varepsilon_2=\sigma/(E_2+\eta_2\mathrm{D}) \qquad \varepsilon_3=\sigma/\eta_3\mathrm{D}$$

将 ε_1，ε_2 和 ε_3 代入式 8 - 64)

$$\varepsilon=\frac{\sigma}{E_1}+\frac{\sigma}{E_2+\eta_2\mathrm{D}}+\frac{\sigma}{\eta_3\mathrm{D}}$$

将上式右边通分得

$$(E_1E_2\eta_3D+E_1\eta_2\eta_3D^2)\varepsilon=(E_2\eta_3D+\eta_2\eta_3D^2)\sigma+E_1\eta_3D\sigma+(E_1E_2+E_1\eta_2D)\sigma$$

整理上式，以 d^n/dt^n 替换 D^n，即得到以下本构关系：

$$\sigma+\left(\frac{\eta_3}{E_1}+\frac{\eta_2+\eta_3}{E_2}\right)\frac{d\sigma}{dt}+\frac{\eta_2\eta_3}{E_1E_2}\frac{d^2\sigma}{dt^2}=\eta_3\frac{d\varepsilon}{dt}+\frac{\eta_2\eta_3}{E_2}\frac{d^2\varepsilon}{dt^2} \tag{8-65}$$

在蠕变实验中 $\sigma=\sigma_0$ 为常数，令 $\tau=\eta_2/E_2$，可得到

$$\varepsilon(t)=\frac{\sigma_0}{E_1}+\frac{\sigma_0}{E_2}(1-e^{-t/\tau})+\frac{\sigma_0}{\eta_3}t \tag{8-66}$$

蠕变柔量可表示为

$$D(t)=\frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0}=\frac{1}{E_1}+\frac{1}{E_2}(1-e^{-t/\tau})+\frac{t}{\eta_3} \tag{8-67}$$

图 8-20 是四元件模型预期的蠕变及其回复曲线和天然橡胶的实测蠕变曲线。定性地讲，理论与实验是颇为符合的。

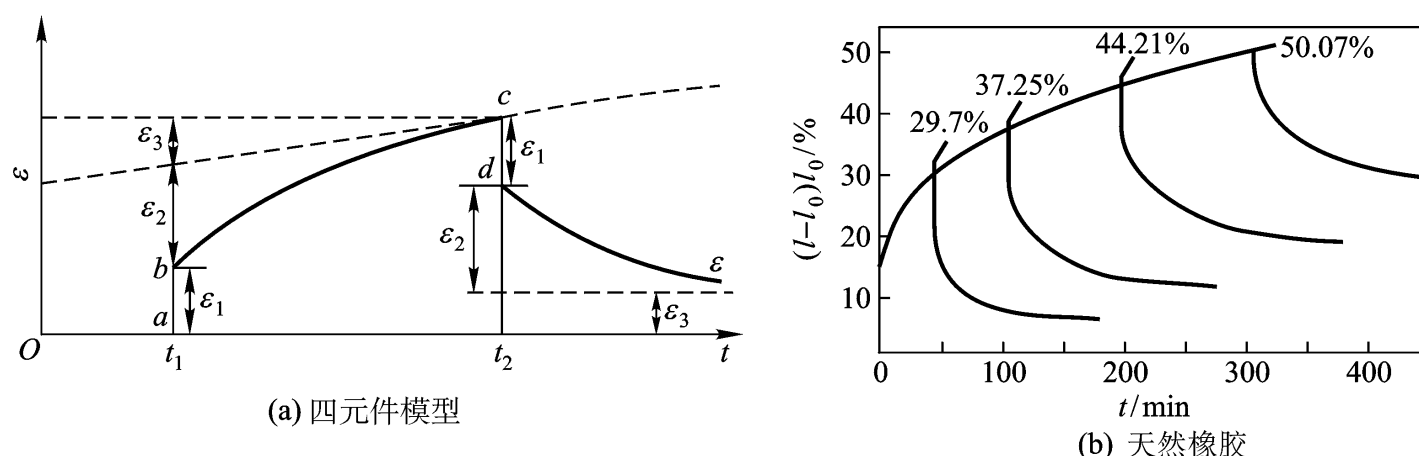


图 8-20　蠕变与蠕变回复曲线理论与实验比较

8.2.3　广义力学模型与松弛时间分布

1. 广义模型

由力学元件的简单组合可模拟聚合物黏弹行为的基本特征。但是，高分子的运动单元是多层次的，每一种运动单元还可能具有不同的运动模式，不同的运动单元和不同的运动模式将具有不同的松弛时间。以单一的松弛时间来描述高分子的力学松弛过程显然过分简单了，不可能完善地反映出高分子的黏弹性运动行为。为此提出了由众多元件进行组合的广义力学模型。

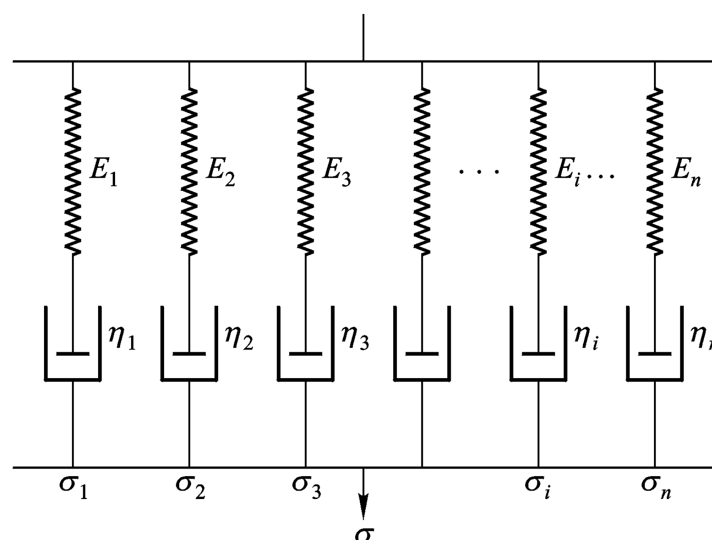


图 8-21　广义 Maxwell 模型

图 8-21 所示为广义 Maxwell 模型，又称为 Maxwell-Wiechert 模型。它由任意多个 Maxwell 单元并联而成。体系的总应变同各单元的应变相等，体系的总应力为各单元的应力之和。以 σ_i、E_i 和 η_i 分别表示第 i 个单元的应力、弹簧的模量和黏壶的黏度，则第 i 个单元的运动方程为

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{E_i}\frac{\mathrm{d}\sigma_i}{\mathrm{d}t}+\frac{\sigma_i}{\eta_i}\qquad (i=1,2,3,\cdots,n)$$

应用微分算子运算，求出 σ_i 的表达式，代入到总应力表达式中:

$$\sigma(t)=\sum_{i=1}^{n}\sigma_i$$

整理后即得前面提到的最一般的微分型本构方程:

$$a_0\sigma+a_1\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t}+a_2\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}t^2}+\cdots=b_0\varepsilon+b_1\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t}+b_2\frac{\mathrm{d}^2\varepsilon}{\mathrm{d}t^2}+\cdots\qquad(8-68)$$

对于应力松弛实验，$\varepsilon=\varepsilon_0$ 为常数，以 $\tau_i=\eta_i/E_i$ 表示第 i 个单元的松弛时间，由单元的运动方程解出 σ_i 得

$$\sigma_i=\sigma_i(0)\mathrm{e}^{-t/\tau_i}$$

式中 $\sigma_i(0)$ 　　　　　　　　i 单元上的应力。总应力为

$$\sigma(t)=\sum_{i=1}^{n}\sigma_i(0)\mathrm{e}^{-t/\tau_i}\qquad(8-69)$$

应力松弛模量为

$$E(t)=\frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0}=\sum_{i=1}^{n}E_i\mathrm{e}^{-t/\tau_i}\qquad(8-70)$$

复杂的分子运动的松弛时间可看成是连续变化的，松弛时间分布为 $E(\tau)$
分的形式:

$$E(t)=\int_0^{\infty}E(\tau)\mathrm{e}^{-t/\tau}\mathrm{d}\tau\qquad(8-71)$$

考虑到交联高分子模量最后不能松弛到零，而是松弛到平衡态的数值 E_e，为此可在图 8 - 21 中再并联一个模量为 E_e 的弹簧，它相当于一个黏度为无穷大的 Maxwell 单元，这时式

$$E(t)=E_e+\sum_{i=1}^{n}E_i\mathrm{e}^{-t/\tau_i}\qquad(8-70')$$

时间足够长时，应力松弛到 $E_e\varepsilon_0$。

广义 Voigt 模型又称为 Voigt - Kelvin 模型，是把一系列 Voigt 单元串联起来而成
为各单元的应变之和。应用微分算子运算，也可得到如式
本构方程，但各项系数不一样。

对于蠕变实验，$\sigma=\sigma_0$ 为常数，所以第 i 个单元的应变为

$$\varepsilon_i=\varepsilon_i(\infty)(1-\mathrm{e}^{-t/\tau_i})$$

总应变

$$\varepsilon(t)=\sum_{i=1}^{n}\varepsilon_i=\sum_{i=1}^{n}\varepsilon_i(\infty)(1-\mathrm{e}^{-t/\tau_i})\qquad(8-72)$$

蠕变柔量

$$D(t)=\frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0}=\sum_{i=0}^{n}D_i(1-\mathrm{e}^{-t/\tau_i})\qquad(8-73)$$

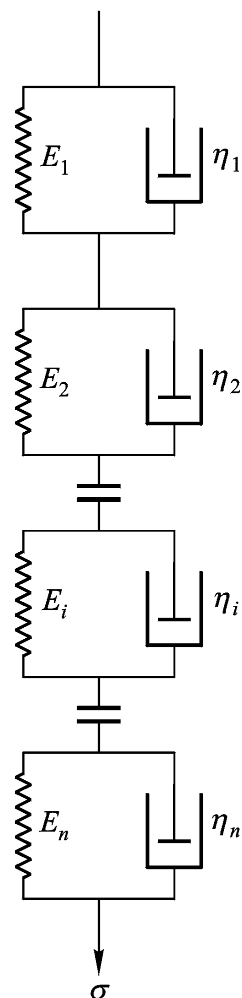


图 8 - 22　广义 Voigt 模型

对于连续变化的推迟时间，以积分代替求和：

$$D(t)=\int_0^{\infty} D(\tau)(1-e^{-t/\tau})d\tau \tag{8-74}$$

上述模型得到的形变实际上是可以回复的高弹形变。考虑到高分子的普弹形变和线型分子的永久形变，可把图 8-22 的模型再串联一个柔量为 D_g 的弹簧和一个黏度为 η 的黏壶以表示更一般的情况。这时式

$$D(t)=D_g+\sum_{i=0}^{n} D_i(1-e^{-t/\tau_i})+\frac{t}{\eta} \tag{8-73'}$$

同简单模型的处理类似，广义 Maxwell 模型和广义 Voigt 模型也可分别用来推导周期性应力与应变下的动态模量和动态柔量。表 8-1 中列出了各种力学模型给出的黏弹性参数关系。

表 8-1 不同的力学模型给出的黏弹性行为

参数	Maxwell	广义 Maxwell	Voigt	广义 Voigt
$E(t)$	$Ee^{-t/\tau}$	$\sum_{i=1}^{n} E_i e^{-t/\tau_i}$	E	
$D(t)$	$D+t/\eta$		$D_0(1-e^{-t/\tau})$	$\sum_{i=1}^{n} D_i(1-e^{-t/\tau_i})$
$E'(\omega)$	$\frac{E\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2}$	$\sum_{i=1}^{n}\frac{E_i\omega^2\tau_i^2}{1+\omega^2\tau_i^2}$	E	*
$E''(\omega)$	$\frac{E\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}$	$\sum_{i=1}^{n}\frac{E_i\omega\tau_i}{1+\omega^2\tau_i^2}$	$E\omega\tau$	*
$D'(\omega)$	D	*	$\frac{D}{1+\omega^2\tau^2}$	$\sum_{i=1}^{n}\frac{D_i}{1+\omega^2\tau_i^2}$
$D''(\omega)$	$\frac{D}{\omega\tau}$	*	$\frac{D\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}$	$\sum_{i=1}^{n}\frac{D_i\omega\tau_i}{1+\omega^2\tau_i^2}$
$\tan\delta$	$\frac{1}{\omega\tau}$	*	$\omega\tau$	*

* 不具简单形式。

2. 松弛时间与推迟时间分布

广义 Maxwell 模型当单元数无限多时其模量写成式 $E(\tau)$的原意是松弛 τ 的单元的弹簧的模量。现在我们从另一个角度来理解 $E(\tau)$，把松弛时间为 τ 的运动模式对体系模量的贡献看作为 $e^{-t/\tau}$，而体系的总模量为所有运动模式的贡献的总和，那么，$E(\tau)d\tau$ 就意味着松弛时间在 τ 到 $\tau+d\tau$ 之间的那些运动模式的多少。$E(\tau)$因 τ 的不同而满足一定的分布，称为松弛时间分布或松弛时间谱。由于松弛时间要在很宽的数量级范围内变化，采用对数时间标尺更方便。为此定义一个新的松弛时间谱 $H(\tau)$：

$$H(\tau)=\tau E(\tau) \tag{8-75}$$

于是

$$E(t)=\int_0^{\infty}\frac{H(t)}{\tau}e^{-t/\tau}d\tau=\int_{-\infty}^{\infty}H(\tau)e^{-t/\tau}d\ln\tau \tag{8-76}$$

类似地可定义推迟时间的对数分布式推迟时间谱：

$$L(\tau) = \tau D(\tau) \tag{8-77}$$

蠕变柔量的表达式为

$$D(t) = \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau)(1 - e^{-t/\tau}) \mathrm{d}\ln\tau \tag{8-78}$$

对动态实验的情况做类似处理得

$$E' = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\tau)\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2} \mathrm{d}\ln\tau$$

$$E'' = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\tau)\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \mathrm{d}\ln\tau$$

$$D' = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L(\tau)}{1+\omega^2\tau^2} \mathrm{d}\ln\tau$$

$$D'' = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L(\tau)\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \mathrm{d}\ln\tau \tag{8-79}$$

应力松弛模量、储能模量和损耗模量都与同一个松弛时间谱相关。蠕变柔量、储能柔量和损耗柔量也服从同一个推迟时间谱。因此，知道材料的 $H(\tau)$或 $L(\tau)$可计算各种黏弹性参数。换言之，$H(\tau)$或 $L(\tau)$确定了，材料的黏弹性也就确定了。

力学模型的研究与发展最终导致松弛时间谱和推迟时间谱的建立，同 Boltzmann 叠加原理一样，力学模型的概念仍是黏弹行为的唯象描述，并未直接涉及任何微观的分子机理。因此只能得到黏弹行为的定性规律而不能导出具体材料的松弛时间分布与推迟时间分布的定量信息。在实际工作中，$H(\tau)$或 $L(\tau)$是由实验数据确定的。

力学模型和 Boltzmann 叠加原理是等价的，由任何力学模型导出的本构关系以及黏弹性参数都满足 Boltzmann 叠加原理。由此描述的黏弹性称为线性黏弹性，通常只适合小形变的情况。在较大形变下，或者在小形变经历一段时间后，许多材料呈现非线性的黏弹行为。已有多种方法和途径研究非线性黏弹性的本构关系，这里不拟做介绍。

从理论研究方面考虑，人们当然希望把力学松弛过程同实际分子运动过程直接地联系起来，以高分子的分子运动为基础研究其黏弹行为，从而导致了分子模型理论的建立与发展。

8.2.4 分子理论

分子理论从高分子的结构特点出发研究高分子的力学松弛过程。最初的分子模型由 Rouse，Buech 和 Zimm 在 20 世纪 50 年代分别提出，后来综合了他们的思想形成了目前广为流行的 RBZ 理论。该理论把柔性高分子链在黏性介质中的运动归结为一组线性微分方程，求解简正运动模式的松弛时间。从本质上讲它是稀溶液理论。如果把一个高分子链周围的其他高分子链看作为连续介质，那么，该理论可直接推广到聚合物本体。这里我们简介简化的 RBZ 理论的基本思想和结论。

RBZ 理论假定高分子链可视为无规线团，每个分子链可分为 z 个亚分子，亚分子的末端服从高斯分布。根据弹性统计理论，亚分子的弹性回复力可由服从胡克定律的熵弹簧描述。把分子运动的黏性阻力抽象为圆球刚体在连续介质中的摩擦阻力，把亚分子的质量看作为完全集中在圆球上。这样，一个高分子链可表示为由若干个胡克弹簧和圆球连接而成的体系

23) 珠簧模型。

以 r^2 表示亚分子的均方末端距，根据橡胶弹性理论，表征其弹性的熵弹簧在 x 方向形变为 Δx 时的回复力为

$$f=\frac{3kT}{r^2}\Delta x$$

而表征其运动阻力的小珠的黏性阻力由 Stokes 定律表示为

$$f_{x_i}=\xi\frac{\mathrm{d}x_i}{\mathrm{d}t}$$

式中 ξ 为小珠的摩擦系数，x_i 表示第 i 个珠子在 x 方向的位置坐标。假定珠子运动的加速度效应可忽略，那么平衡状态下作用于珠子上的弹性回复力与黏性阻力的和为零，由此建立了下列 $z+1$)

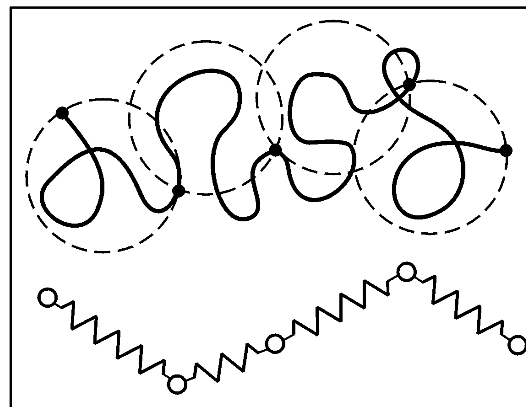


图 8 - 23　珠簧模型示意图

第一个珠子　$$\xi\frac{\mathrm{d}x_0}{\mathrm{d}t}=-\frac{3kT}{r^2}(x_0-x_1)$$

中间珠子　$$\xi\frac{\mathrm{d}x_i}{\mathrm{d}t}=-\frac{3kT}{r^2}(-x_{i-1}+2x_i-x_{i+1})\qquad(i=1,\cdots,z-1)$$

末一个珠子　$$\xi\frac{\mathrm{d}x_z}{\mathrm{d}t}=-\frac{3kT}{r^2}(-x_{z-1}+x_z)$$

上述方程组可由矩阵表示。将矩阵降阶并进行对角化运算最后得到珠簧模型链在简正坐标中的解为

$$q_p(t)=q_p(0)\mathrm{e}^{-Bt\lambda_p}=q_p(0)\mathrm{e}^{-t/\tau'_p}$$

其中

$$B=3kT/r^2\xi$$

$$\lambda_p=4\sin^2[p\pi/2(z+1)]$$

$$\tau_p'=1/B\lambda_p\qquad(p=1,2,\cdots,z)\tag{8-80}$$

这里 q_p 为简正坐标，它是原始坐标 x_i 的适当的线性组合。$q_p(0)$ 以看到，坐标对扰动的响应是指数型的，τ_p'为简正运动的松弛时间。现在的问题是把分子在实验条件的实际运动同其简正坐标的变化对应起来。研究表明，应力松弛实验的松弛时间 τ_p 为简正运动的松弛时间 τ_p'的一半，于是

$$\tau_p=\frac{\tau_p'}{2}=\frac{r^2\xi}{24kT\sin^2[p\pi/2(z+1)]}\tag{8-81}$$

线型非晶高分子的应力松弛模量为各亚分子贡献的总和，即

$$E(t)=\sum_{p=1}^{z}E_p\mathrm{e}^{-t/\tau_p}\tag{8-82}$$

瞬时模量为

$$E(0)=\sum_{p=1}^{z}E_p\tag{8-83}$$

如果分子链的平均截面积为 S，由弹性统计理论可知应力为

$$\sigma=f/S=\frac{3kT}{r^2S}\Delta x=\frac{3kT}{rS}\varepsilon=\frac{3kT}{V}\varepsilon$$

这里 $\varepsilon=\Delta x/r$，表示亚分子的应变，V 表示亚分子的体积。设单位体积中有 N 个分子链即 Nz

个亚分子，则 $V = 1/ Nz$，所以瞬时模量为

$$E(0) = \frac{\sigma}{\varepsilon} = 3NkTz \tag{8 - 84}$$

同式　　　E_p 相等，则有

$$E_p = 3NkT \tag{8 - 85}$$

上述讨论意味着珠簧模型理论描述的应力松弛过程的松弛时间 τ_p 是 z 个分立的数值，其应力松弛模量相当于 z 个弹簧模量相同 $E_p = 3NkT$)　　　τ_p 不同)
模型。但分子理论能够给出松弛时间 τ_p 的具体数值。松弛时间谱可表示为

$$E(\tau) = 3NkT\delta(\tau_p - \tau) \tag{8 - 85'}$$

或

$$G(\tau) = NkT\delta(\tau_p - \tau) \tag{8 - 85''}$$

由 τ_p 和 $E(\tau) = E_p$ 的表达式，我们可按广义 Maxwell 模型的结论直接写出各种黏弹性参数的表达式。例如 $G''(\omega)$ 的表达式为

$$G''(\omega) = NkT\sum_{p=1}^{z}\frac{\omega\tau_p}{1+\omega^2\tau_p^2} \tag{8 - 86}$$

在实际应用中，亚分子的均方末端距和摩擦系数不易测得，为此引入可测参数——黏度。在高分子溶液中，聚合物引起的黏度是溶液黏度 η 和纯溶剂介质黏度 η_m 之差，根据方程(8 - 86)，在剪切作用下的稳流黏度可表示为

$$\eta - \eta_m = \frac{G''(\omega)}{\omega}\Bigg|_{\omega\to 0} = \sum_{p=1}^{z} G_p\tau_p$$

式中 $G_p = NkT$, τ_p 由式　- 81)　　　- 81)　p 值
较小的那些项对求和的贡献较大,因此令 $\sin x \approx x$,再利用求和公式 $\sum 1/p^2 \approx \pi^2/6$,可得

$$\tau_p \approx \frac{r^2 z^2 \xi}{6\pi^2 kTp^2} \qquad (p\text{n}\ z) \tag{8 - 87}$$

以及

$$\eta - \eta_m \approx \frac{r^2 z^2 \xi N}{36} \tag{8 - 88}$$

比较两式得

$$\tau_p = \frac{6(\eta - \eta_m)}{NkT\pi^2 p^2} \tag{8 - 89}$$

这里 N 为单位体积溶液中的高分子数，由溶液浓度确定。Zimm 考虑到溶液中高分子线团内不同深度处溶剂的流速不同，即所谓“流体力学屏蔽效应”，对式
到松弛时间与稳流黏度的关系为

$$\tau_p = \frac{1.71(\eta - \eta_m)}{NkTK_p} \tag{8 - 89'}$$

K_p 是 p 的函数：$K_1 = 4.04$，$K_2 = 12.99$，$K_3 = 24.2$ 等等。实验表明，聚合物的不良溶剂体系用 Zimm 的结果更合适。

在高分子本体中，把高分子链周围的其他高分子链集合体作为溶剂，那么它的运动过程的描述与上述推导相同，只需把 ξ 理解成为亚分子之间的摩擦系数即可。以 η_0 表示高分子本体的零切黏度，那么有

$$\eta_0 = \frac{Nr^2\xi}{36}z^2 = \frac{N_A\rho r^2\xi}{36M}z^2 \tag{8-90}$$

式中 N_A 为阿伏伽德罗常数，ρ 为高分子的密度，M 为分子量。在不考虑链端的超额自由体积效应时，ξ 可看作同聚合物化学结构有关的常数。因为 $z\propto M$，所以上式预期聚合物的零切黏度正比于分子量的一次方。因为要把分子链之间的黏滞作用作为连续介质的黏滞作用处理，所以其应用当限于无缠结作用即 $M< M_c$ 时的情况。由上式与式

$$\tau_p = \frac{6\eta_0 M}{\rho RT\pi^2 p^2} \tag{8-91}$$

应力松弛模量为

$$G(t) = \frac{\rho RT}{M}\sum_{p=1}^{z} e^{-t/\tau_p}$$

假定 $\rho = 1$ g/cm^3，$M = 10^5$，则在 385 K 时 $\rho RT/M = 3.2\times10^4$ Pa，根据上式计算得到的 lg $G(t)$ 与 lg (t/τ) $z = 1$ 相当于 Maxwell 模型的情况。从图中可见珠簧模型仅给出一个转变。由于 RBZ 模型以亚分子的运动为基础，对应的转变应为具有长松弛时间的黏流转变。

高分子在分子量大于临界缠结分子量后，黏度明显上升，摩擦系数 ξ 不依赖于分子量的假定不能成立。从分子运动单元考虑，只有那些松弛时间较短的小尺寸运动单元的运动才同分子量无关，而链段运动和整链运动这样大尺寸的长程运动必然受到缠结的影响，这时 ξ 应同分子量有关。Ferry 等假定有两类摩擦因子 ξ_0 和 ξ，ξ_0 在发生松弛时间小于某一临界值 τ_c 的短程运动时起作用，而 ξ 在 $\tau>\tau_c$ 的长程运动时起作用，两者的差别在于 ξ 依赖于分子量。对 τ_p 修正为

$$\tau_p = \frac{\xi_0\gamma^2 z^2}{6\pi^2 kTp^2}\quad(\tau_p<\tau_c)$$

$$\tau_p = \frac{\xi\gamma^2 z^2}{6\pi^2 kTp^2}\quad(\tau_p>\tau_c) \tag{8-92}$$

鉴于 $\eta\propto M^{3.4}$ 的实验事实，由式 $\xi\propto M^{2.4}$，于是假定

$$\lg(\xi/\xi_0) = 2.4\lg(M/M_c) \tag{8-93}$$

上述修正后计算得到 $G(t)$ - lg (t/τ_1)
特征。尽管这种修正是纯经验性的，但对 RBZ 理论在本体聚合物中的应用给出了合理解释。

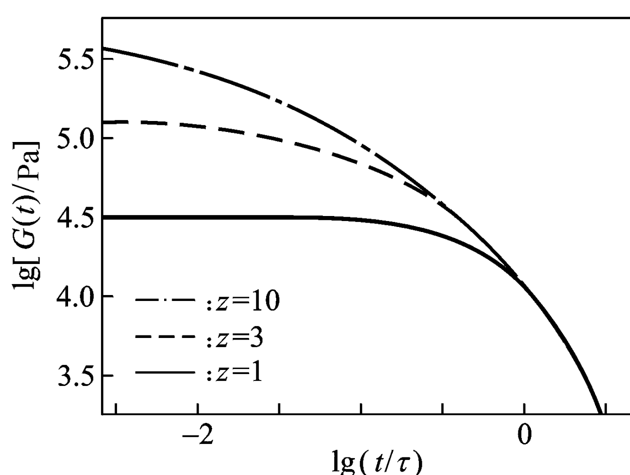


图 8-24　lg $G(t)$ 　(t/τ)的关系图

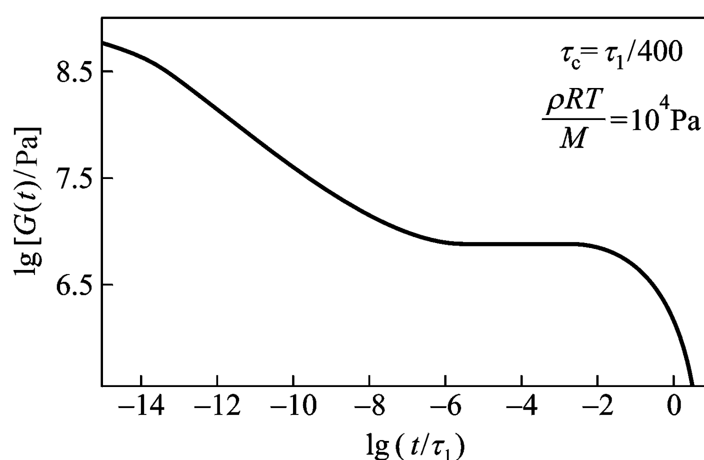


图 8-25　ξ 修正后的 $G(t)$ - t/τ_1 关系

RBZ 理论从分子结构出发建立了松弛时间的数值同结构的联系，但同复杂的分子运动相比，这种模型仍嫌过于简单。除 Ferry 等人的讨论外，相继提出了多种改进 RBZ 理论的修正方案使理论同实验能更好地符合。20 世纪 70 年代，M.Shen 等针对高分子本体中分子链的实际情况，提出了不同的运动耦合对应于不同的摩擦系数的观点，用大小不同的珠子表示摩擦系数的大小，得到了更严密的运动方程。它的形式比较复杂，借助于计算机可求出各种黏弹性参数。这一改进可使理论同实验有相当好的符合。此外，De Geens 和 Doi Edwards 等发展了另一种分子模型理论——管子模型，用来处理高分子的分子运动问题。该理论考虑了分子链的运动要受其周围分子形成的网络结构的限制这一因素，并把这种限制虚拟为一个管子，认为分子链只能像蛇一样在管子中蠕动。由此计算分子扩散的松弛时间和其他黏弹性参数。该理论的严格的数学处理比较复杂，但模型同实际情况更接近，且由某些标度规律可方便地研究有关问题，因而目前已引起了越来越多的注意。

第三节 黏弹性同温度与结构的关系

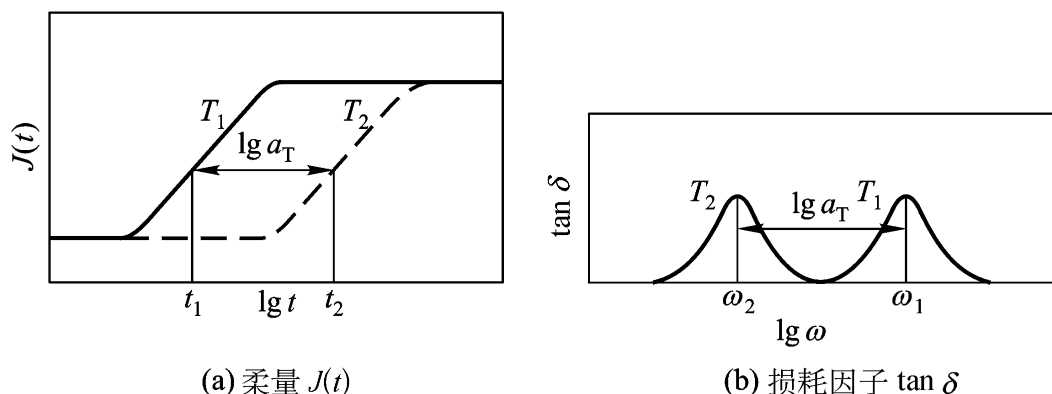
8.3.1 时温等效原理

前面关于黏弹性的数学描述讨论了黏弹性参数同时间或频率的关系，它们是在温度恒定的前提下导出的。高分子材料的黏弹性是高分子的分子运动的宏观反映，而高分子运动的松弛时间同温度有关，因此温度发生变化时，材料的黏弹性响应时间也必然发生变化。在测试时间或测试频率固定的前提下改变温度，材料的黏弹性参数的数值也将随之改变。随着温度的逐步升高，无定形聚合物依次表现为普弹态、黏弹态、高弹态和黏流态的力学性能，同在恒定温度下随时间的延长聚合物的力学性能的变化规律类似。黏弹性参量可分别作为温度和时间
的函数用图示表示，前者称为黏弹性温度谱，后者称为黏弹性时间
在一定联系。

从分子运动的概念可知，欲观察到高分子材料的某种力学响应或力学松弛行为，譬如链段运动，既可通过足够长的观察时间来实现，也可在较短的时间内通过升高温度来实现。在较高温度下短时间内的黏弹性能等同于在较低温度和较长时间下的黏弹性能，因为两者对应于同一分子运动机理。简言之，升高温度与延长观测时间具有相同的效果。这就是时温等效原理。

按照时温等效原理，聚合物试样在不同温度下的黏弹性行为可通过时间标尺的改变联系起来。如图 8 - 26 所示，在 T_1 和 T_2 时的蠕变柔量 $J(t)$ 与对数时间的关系或内耗 lg δ 与对数频率的关系曲线可通过在时间坐标轴或频率坐标轴移动一定的距离 lg a_T 而彼此叠合在一起。就是说，温度为 T_1、时间为 t_1 时的柔量等于温度为 T_2、时间为 $t_2 = a_T t_1$ 时的柔量，而在 T_1、ω_1 时内耗等于 T_2、$\omega_2 = \omega_1 / a_T$ 时的内耗。a_T 称为位移因子，表示在时间坐标的移动量。这一原理的一项重要应用是可以通过在有限的时间里、一系列不同温度下的黏弹性实验结果叠加成在某一恒定的参考温度下、相当长的时间范围内的黏弹性参数的变化曲线。这一叠加曲线称为组合曲线或主曲线。

严格地讲，不同温度下的力学松弛曲线并不能完全重合。这是因为温度的改变不但改变了分子运动能量，而且改变了运动单元的微观环境。按照分子理论的观点，模量正比于温度和单



(a) 柔量 $J(t)$　　(b) 损耗因子 $\tan\delta$

图 8 - 26　时温等效原理示意图

位体积中的分子数。因此，严格地绘制组合曲线应考虑温度本身及由于温度改变引起的密度改变对黏弹性参量的影响，即进行温度校正与密度校正。这一校正导致曲线的垂直移动。以模量为例，$E(T_1, t_1)$　$E(T_2, t_2)$

$$\frac{E(T_1, t_1)}{\rho(T_1)T_1} = \frac{E(T_2, t_2)}{\rho(T_2)T_2}$$

选择 T_0 作为参考温度，那么对温度为 T 时的模量，要在纵轴垂直移动到原来的 $\rho(T_0)T_0/\rho(T)T$ 倍，这样它将严格等效于温度为 T_0、时间为 ta_T 时的模量。即

$$E(T_0, t) = \frac{\rho_0(T_0)T_0}{\rho(T)T}E(T, ta_T) \qquad (8-94)$$

相应地，柔量的垂直校正则要除以因子 $\rho(T_0)T_0/\rho(T)T$，即

$$D(T_0, t) = \frac{\rho(T)T}{\rho(T_0)T_0}D(T, ta_T) \qquad (8-95)$$

图 8 - 27 示意了这种校正，校正后的柔量以 $D_{折合}$ 表示。动态实验的时温等效关系与此类似：

$$E'(T_0, \omega) = \frac{\rho_0 T_0}{\rho T}E'(T, \omega a_T)$$

$$E''(T_0, \omega) = \frac{\rho_0 T_0}{\rho T}E''(T, \omega a_T)$$

$$D'(T_0, \omega) = \frac{\rho T}{\rho_0 T_0}D'(T, \omega a_T)$$

$$D''(T_0, \omega) = \frac{\rho T}{\rho_0 T_0}D''(T, \omega a_T) \qquad (8-96)$$

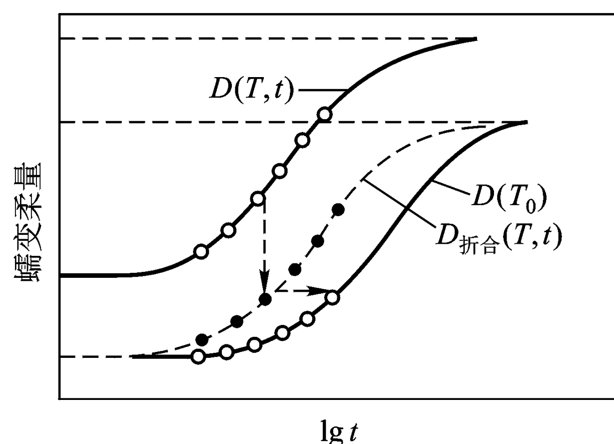


图 8 - 27　叠加蠕变曲线的垂直移动示意图

一般来说，垂直校正的改变量很小，有时不经过垂直校正也能得到完好的组合曲线。图8 - 28是聚甲基丙烯酸正丁酯在不同温度下的一组储能柔量与频率的关系曲线。选择 T_0 = 100 ℃作为参考温度，把其他温度下的曲线在对数频率坐标上进行适当移动，即可叠加成一条相当于在 100 ℃时很宽的频率范围内的 J'的频率谱　8 - 29)　　变化。

8.3.2　位移因子

位移因子 a_T 是把温度为 T 的黏弹性参数转换为参考温度为 T_0 的黏弹性参数时在时间或频

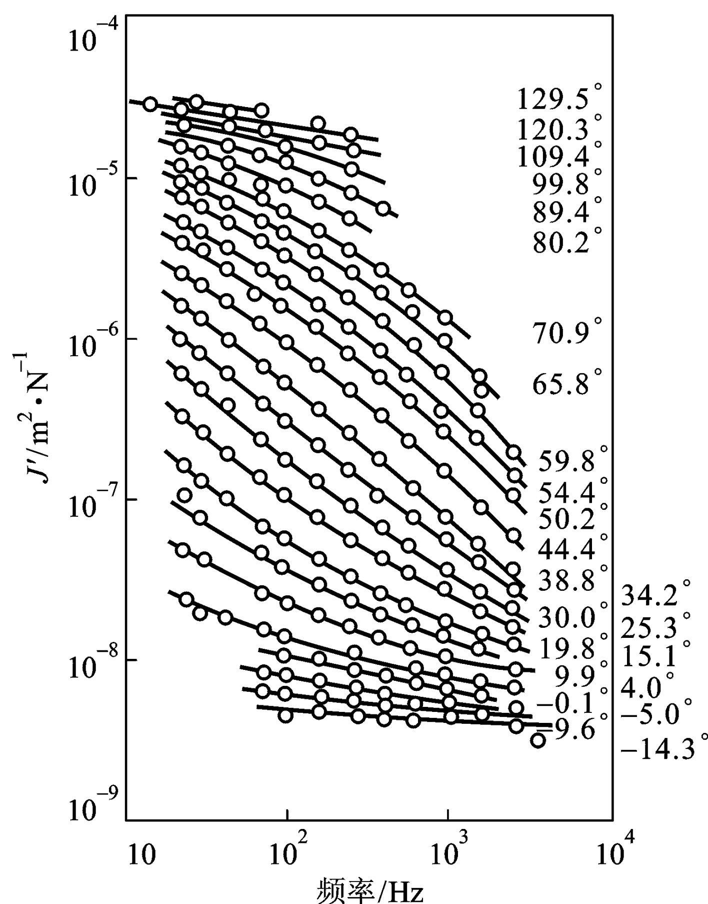


图 8 - 28 玻璃化转变区域内聚甲基丙烯酸正丁酯的储能柔量与频率的关系

[图中指出了 24 个温度

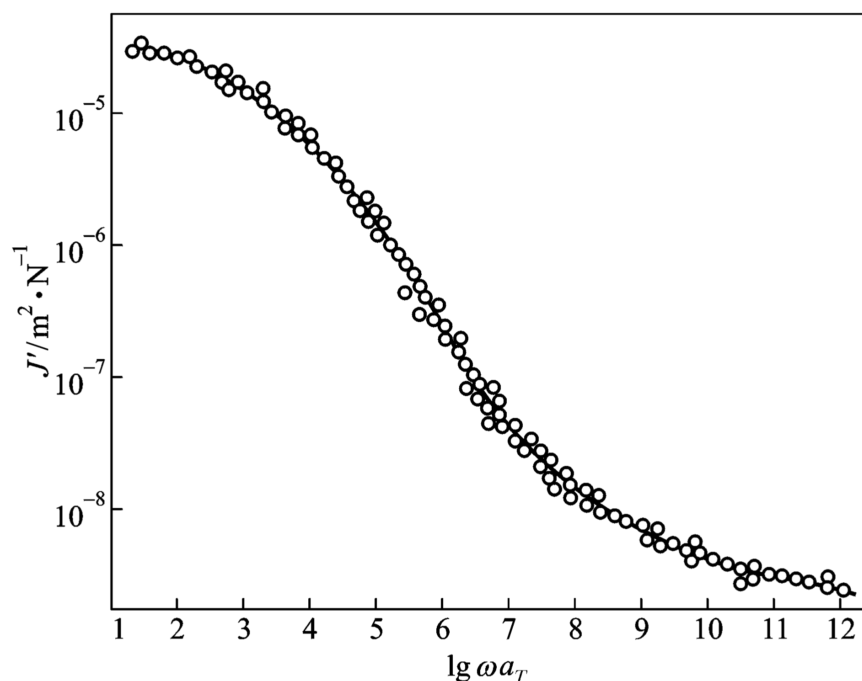


图 8 - 29 用图 8 - 28 的数据经适当移动所得的曲线，它相当于在温度 T_0 下将频率范围扩大的行为

率的对数坐标上的移动量，它同 T_0 和 T 有关。绘制组合曲线时，a_T 的数值是以不同温度下的曲线垂直校正后能够平滑地衔接在一起为原则来确定的。我们希望能够从理论上建立位移因子 a_T 同温度 T 之间的定量关系，这样就可以通过 a_T 而在黏弹性的数学表述中引入温度参数，实现黏弹性时间或频率谱与温度谱的相互转换及温度与时间的叠加。

从定义可知，位移因子是试样的同一种力学响应在不同温度下所对应的时间的比值。从分子运动的观点考虑，力学性能与特定的分子运动相对应，当测试时间与该运动的松弛时间相当时，材料就表现出相应的力学状态。因此从微观上看 a_T 可理解为在不同温度下同一运动模式的松弛时间的比值，即

$$a_T = \frac{t}{t_0} = \frac{\tau(T)}{\tau(T_0)} \tag{8 - 97}$$

实验上容易测定的物理量是黏度，它是温度的函数。考虑温度的影响，根据时温等效原理和方程

$$\eta(T) = \int_0^\infty E(T, t)\,\mathrm{d}t = \int_0^\infty E(T_0, t_0)\,\mathrm{d}t \tag{8 - 98}$$

由式

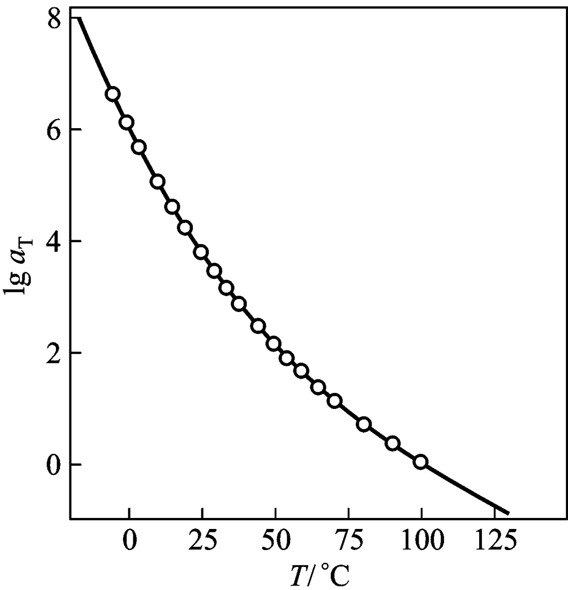
$$\mathrm{d}t = a_T\,\mathrm{d}t_0$$

代入上式得

$$\eta(T) = a_T\int_0^\infty E(T_0, t_0)\,\mathrm{d}t_0 = a_T\eta(T_0)$$

所以
$$a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} \tag{8-99}$$
上式表明在不同温度下松弛时间的比值等于相应的黏度的比值。黏度同温度的关系在不同的温度范围内可分别由自由体积理论与过渡态理论来描述，由此即把 a_T 同温度联系起来了。

根据自由体积理论，自由体积分数同温度的关系为
$$f(T) = f_g + \alpha_f(T - T_g)$$
黏度同自由体积的半经验关系由 Doolittle 方程描述:
$$\ln \eta(T) = \ln A + B\left(\frac{1}{f} - 1\right)$$
由此导出以 T_g 为参考温度时 a_T 的表达式为
$$\lg a_T = \lg \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}$$
$$C_1 = \frac{B}{2.303 f_g} \qquad C_2 = \frac{f_g}{\alpha_f} \tag{8-100}$$
这就是著名的 WLF 方程。图 8 - 30 是由上式选择适当的 C_1 与 C_2 对 a_T 的计算结果同绘制组合曲线图 8 - 29 时确定的实验结果的比较，可见两者定量的符合。按照自由体积理论的假定，各种聚合物在玻璃态的自由体积分数相等。因此 WLF 最初认为 C_1 与 C_2 为同聚合物种类无关的普适常数，以 T_g 为参考温度，则 $C_1^g = 17.44$，$C_2^g = 51.6$。仔细的实验研究发现不同聚合物的 C_1 与 C_2 有一定差别。表 8 - 2 总结了若干聚合物以 T_g 为参考温度时，WLF 方程中的参数 C_1 与 C_2 的数值。



实线由式

图 8 - 30　a_T 与温度的关系

表 8 - 2　若干聚合物的 WLF 方程参数

聚　合　物	T_g/ K	C_1	C_2
聚异丁烯	205	16.6	104.4
	205	16.8	108.6
聚乙酸乙烯酯	305	15.6	46.8
聚氯化乙酸乙烯酯	296	17.45	40.4
聚苯乙烯	373	13.3	47.5
聚 α - 甲基苯乙烯	445	13.7	49.3
聚 1 - 己烯	218	22.2	20.2
聚乙醛	243	14.5	24
聚二甲基硅氧烷	150	6.1	69
天然橡胶	200	16.8	53.6
聚 1，4 - 丁二烯	172	11.2	60.5
	161	11.3	60.0
聚 1，2 - 丁二烯	261	12.7	35.5
丁苯橡胶	210	20.3	25.6
乙丙橡胶	242	13.1	40.7

续表

聚　合　物	T_g/ K	C_1	C_2
	216	13.1	40.7
聚丙烯酸甲酯	276	18.1	45.0
聚甲基丙烯酸甲酯	381	34.0	80
	388	32.2	80
聚甲基丙烯酸乙酯	335	17.6	65.5
聚甲基丙烯酸正丁酯	300	17.0	96.6
聚甲基丙烯酸正己酯	268	17.8	129.4
聚甲基丙烯酸正辛酯	253	16.1	107.3
聚甲基丙烯酸 - 2 - 乙基己酯	284	20.2	119.9

参考温度并不限于 T_g。用其他温度做参考温度时，WLF 方程中的参数 C_1 和 C_2 要做相应变化。在温度为 T_s 时有

$$f(T_s) = f_g + \alpha_f(T_s - T_g)$$

位移因子 $a_T = \eta(T)/\eta(T_s)$

$$C_1^s = \frac{B}{2.303[f_g + \alpha_f(T_s - T_g)]}$$

$$C_2^s = \frac{f_g}{\alpha_f} + (T_s - T_g)$$

同以 T_g 为参考温度时的 C_1^g 与 C_2^g 比较，可知两者成立下列关系：

$$C_1^s = \frac{C_1^g C_2^g}{C_2^g + T_s - T_g}$$

$$C_2^s = C_2^g + T_s - T_g \tag{8 - 101}$$

如果以 $T_g + 50$ ℃)　　　　C_1^g 和 C_2^g 可知 $C_1^s = 8.86$，$C_2^s = 101.6$。因为不同聚合物的 C_1^g 与 C_2^g 有所差别，实验上利用 a_T 讨论时温叠加问题时常采用 $C_1 = 8.86$，$C_2 = 101.6$，而参考温度 T_s 则作为比聚合物的 T_g 高 50 ℃左右的一个可调节量处理，以便与不同的情况相适应。

WLF 方程一般在 T_g 到 $T_g + 100$ ℃的范围内适用，可有效地处理黏弹态和高弹态区域的黏弹性问题。当聚合物体系的温度远高于 T_g 时，自由体积已增加到足够大，为分子运动提供了足够的空间；当温度小于 T_g 时，聚合物处于玻璃态，自由体积被冻结。因此高分子的次级松弛与黏流运动主要由能量的大小来决定。这时以自由体积理论为基础的 WLF 方程一般不再适用，而以运动能量为基础的过渡态理论更有效。

简单地讲，过渡态理论认为运动单元从一种状态转变为另一种状态时经过一个中间过渡态。如果基态到过渡态的能垒即活化能为 ΔE，那么形成过渡态的概率为 $e^{-\Delta E/RT}$，状态转变的速率正比于过渡态的生成概率，而松弛时间反比于状态转变速率，所以有

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\Delta E/RT} \tag{8 - 102}$$

由此得到

$$\lg a_T = \lg \frac{\tau(T)}{\tau(T_0)} = \frac{\Delta E}{2.303R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (8-103)$$

上式预示着以对数频率 T^{-1}作图将呈线性关系，由其斜率即可确定转变或松弛过程的活化能的数值。图 8 - 31 所示为用不同方法测试聚苯乙烯试样得到的损耗峰顶处的频率的对数对 T^{-1}作图，同理论预期的结果一致。

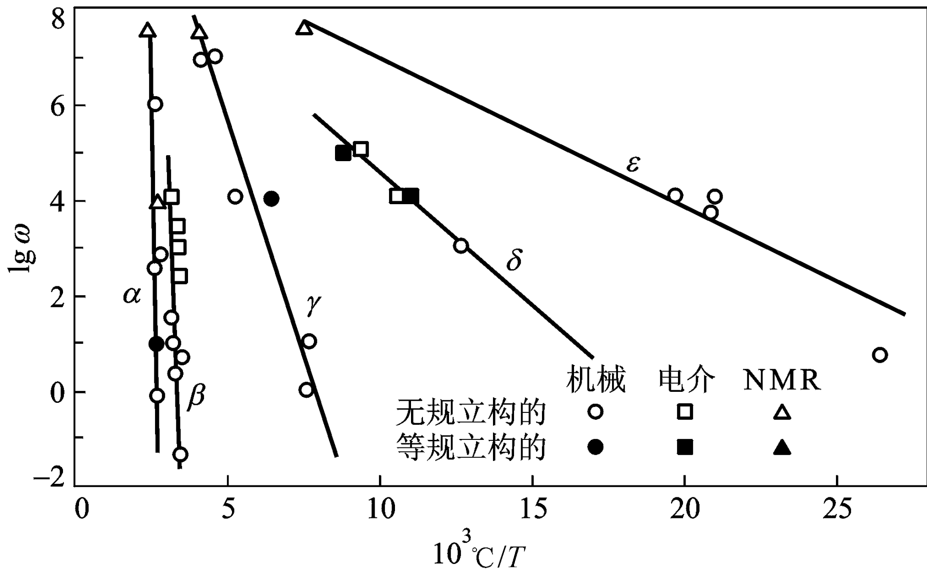


图 8 - 31　聚苯乙烯的各损耗峰顶频率与温度的关系

聚合物在流动态的力学行为用应力与应变速率的关系
流体，应力是温度与应变速率的函数。根据时温等效原理，不同温度下的流动曲线可通过在应变速率轴上的移动而彼此叠加在一起。假设温度为 T，切变速率为 γ'时的应力与温度为 T_0 切变速率为 γ_0'时的应力相等，即

$$\sigma(T_0, \gamma_0') = \sigma(T, \gamma')$$

则有

$$a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} = \frac{\sigma(T, \gamma')/\gamma'}{\sigma(T_0, \gamma_0')/\gamma_0'} = \frac{\gamma_0'}{\gamma'}$$

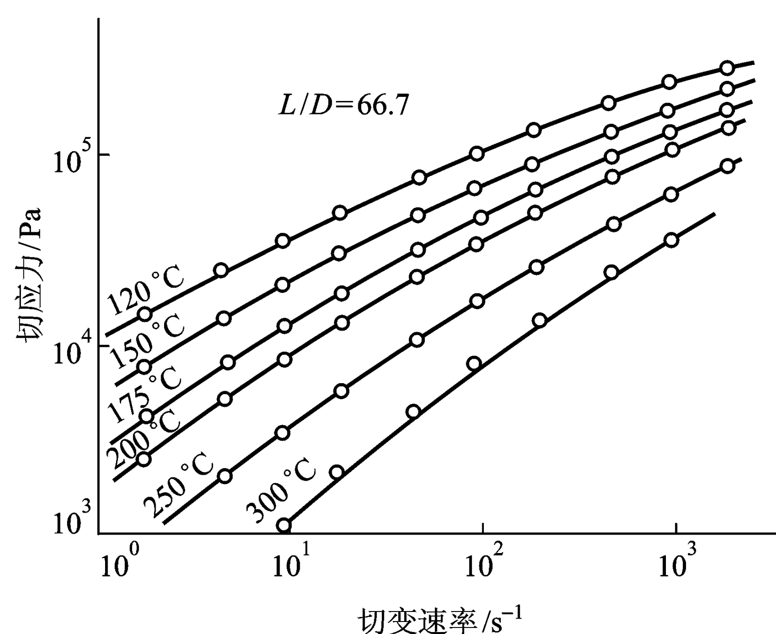
所以

$$\gamma_0' = \gamma' a_T = \gamma' \exp\left[\frac{\Delta E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (8-104)$$

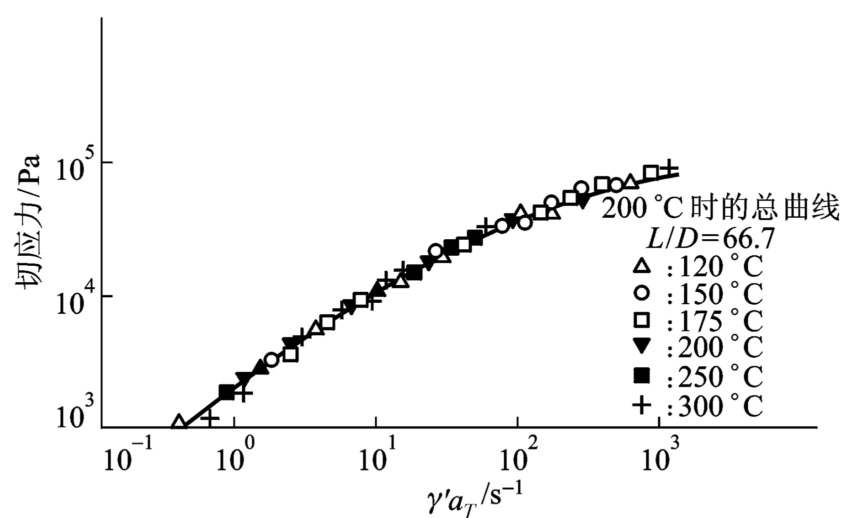
图 8 - 32　$\gamma' a_T$ 的数值可由其流动活化能计算；图 8 - 32　$\gamma' a_T$ 为横坐标时各条曲线可很好地叠加在一起构成主曲线。若干聚合物的流动活化能已由表 6 - 8 给出。

8.3.3　结构因素对黏弹性的影响

聚合物体系在结构上的差异使得分子运动的微观环境发生变化，由此必将带来黏弹性之间的差别。表 8 - 3 列出了 Ferry 所选择的八种有代表性的聚合物体系，可由它们的黏弹性特点了



(a) 聚乙烯在不同温度下的流动曲线



(b) 图 (a)曲线的叠加总曲线 (200℃)

图 8 - 32　聚乙烯流动曲线

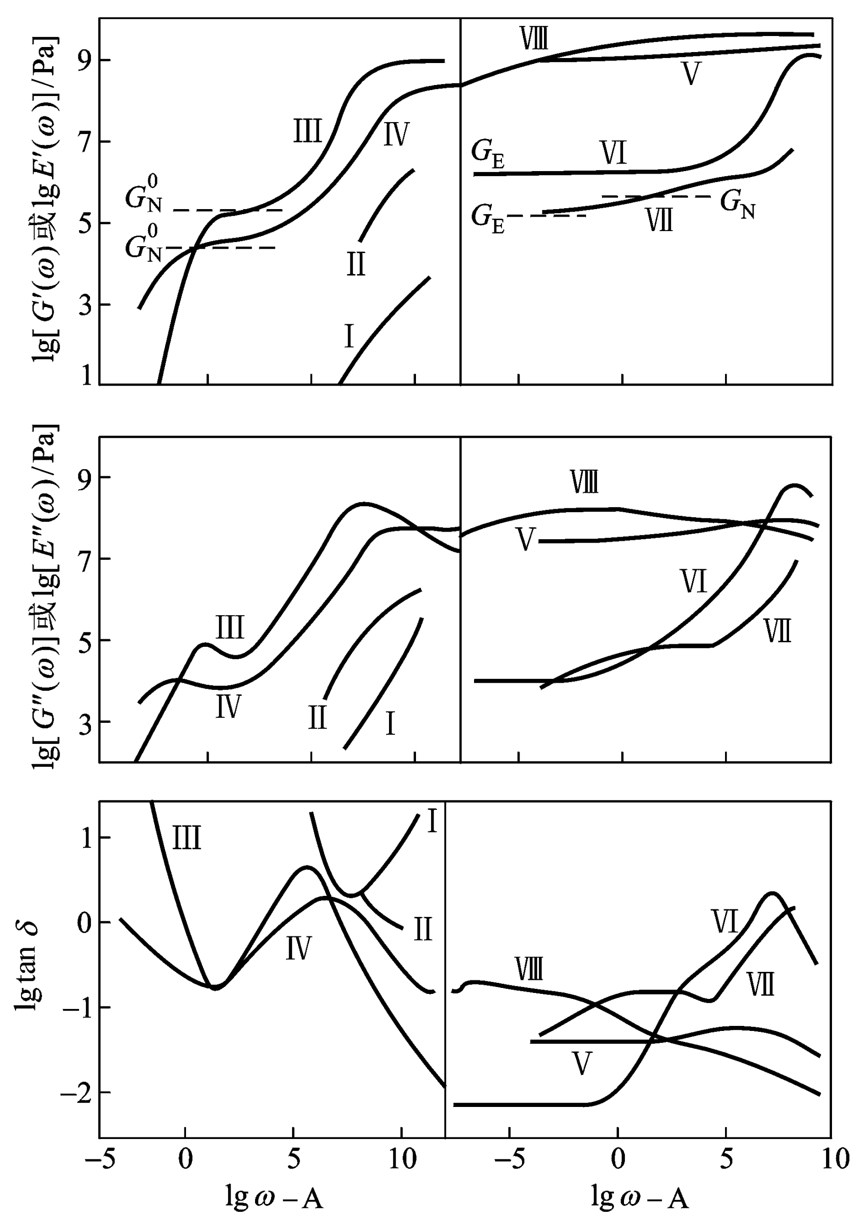


图 8 - 33　8 种聚合物体系的黏弹频率谱

解结构因素的影响，其中前四种均可出现流动行为，称为黏弹性液体，后四种不发生流动，称为黏弹性固体。图 8 - 33 所示为这八种体系的力学实验测得的储能模量、损耗模量与损耗角正切的频率谱，为了比较，对不同试样在对数频率坐标上做了移动，以 lg ω− A 作为横坐标。

表 8 - 3　图 8 - 33 所示的聚合物体系

标号	聚合物体系	实验方式	T_g/ ℃	A
Ⅰ	高分子稀溶液：$\bar{M}_w$ = 8.6×10^5 的无规聚苯乙烯的氯代联苯溶液，浓度为 0.015 g/cm^3	动态剪切	25	−5
Ⅱ	低分子量非晶聚合物：分级聚乙酸乙烯酯，M = 1.05×10^4	剪切蠕变	75	−6
Ⅲ	高分子量非晶聚合物：窄分布无规聚苯乙烯，$\bar{M}_w$ = 6.0×10^5	动态剪切	100	−9
Ⅳ	带长侧基的高分子量非晶聚合物：分级的聚甲基丙烯酸正丁酯，$\bar{M}_w$ = 3.62×10^6	动态剪切	100	0
Ⅴ	玻璃态聚合物：聚甲基丙烯酸甲酯	切应力松弛	−22	−7
Ⅵ	交联非晶聚合物：硫化天然橡胶，M_c = 4×10^3，E_e = 7.0×10^5 Pa	动态拉伸	25	0
Ⅶ	轻度交联的非晶聚合物：苯乙烯含量为 23.5%的丁二烯 - 苯乙烯共聚物，M_c ≈ 2.3×10^4，G_e = 1.5×10^5 Pa	动态剪切	25	−1
Ⅷ	高度结晶的聚合物：聚乙烯，室温密度为 0.965 g/cm^3	拉伸应力松弛	20	2

比较不同体系的黏弹谱，可得到以下主要结论：黏弹性液体在低于一定频率下均出现黏流态，储能模量随 ω 下降而迅速减小。交联高分子和高分子量的线型高分子
于玻璃化转变频率后出现橡胶态，其平坦部分的模量 G_e 或 G_N 同网络链长有关，由于试样Ⅳ的侧基占有很大比例，故缠结点间的链段较长，G_N 较小；M_c 值较小的Ⅵ比Ⅶ的 G_e 要高。试样Ⅶ只有轻度交联，有可观的未进入网络的支链，它们的缠结结构在高弹态发生滑移或松脱，表现出局部的流动转变特征，使储能模量有所下降。保持在玻璃态的试样Ⅴ在实验条件下分子运动困难，储能模量的改变很小；高度结晶的试样Ⅷ只在低频区出现较小的模量降低，主要起因于非晶区的松弛。在实验频率范围内，各试样的损耗模量的变化幅度同其储能模量的变化幅度相似，试样Ⅴ、Ⅷ的损耗模量只有较小的变化，其他试样则变化较大。在储能模量变化较快的转变区，损耗模量出现峰值。随着频率的降低，黏弹液体的 lg G''同 lg ω 的关系趋于斜率为 1 的直线，表明趋于牛顿流体的行为。对于高分子稀溶液，G'的贡献来自于高分子溶质，而 G''由溶质和溶剂共同决定，两者的频率依赖性不同，使得 tan δ= G''/G'出现极小值。试样在黏流区 tan δ 都有很大数值，在玻璃化转变区的 tan δ 都在 1 附近，在橡胶态 tan δ 出现最低值。玻璃态和晶态聚合物在整个频率范围内 tan δ 的数值都比较低。

结晶聚合物的黏弹性质是其结晶部分与非晶部分综合作用的结果。结晶程度与结晶形态的变化将对材料的力学松弛行为产生影响。图 8 - 34 是四种结晶度不同的聚四氟乙烯试样的黏弹温度谱。在熔点 600 K)
的储能模量 G'依次在各转变点下降而对数减量 Δ (∝tan δ)
样的 G'下降幅度和 Δ 峰形状与强度发生有规律的变化。图 8 - 35 是系列片晶厚度不同的聚乙烯单晶毡和熔体结晶

高分子共混体系与嵌段共聚物的黏弹性相似，都要受到组分间相容性、组分相对含量及相

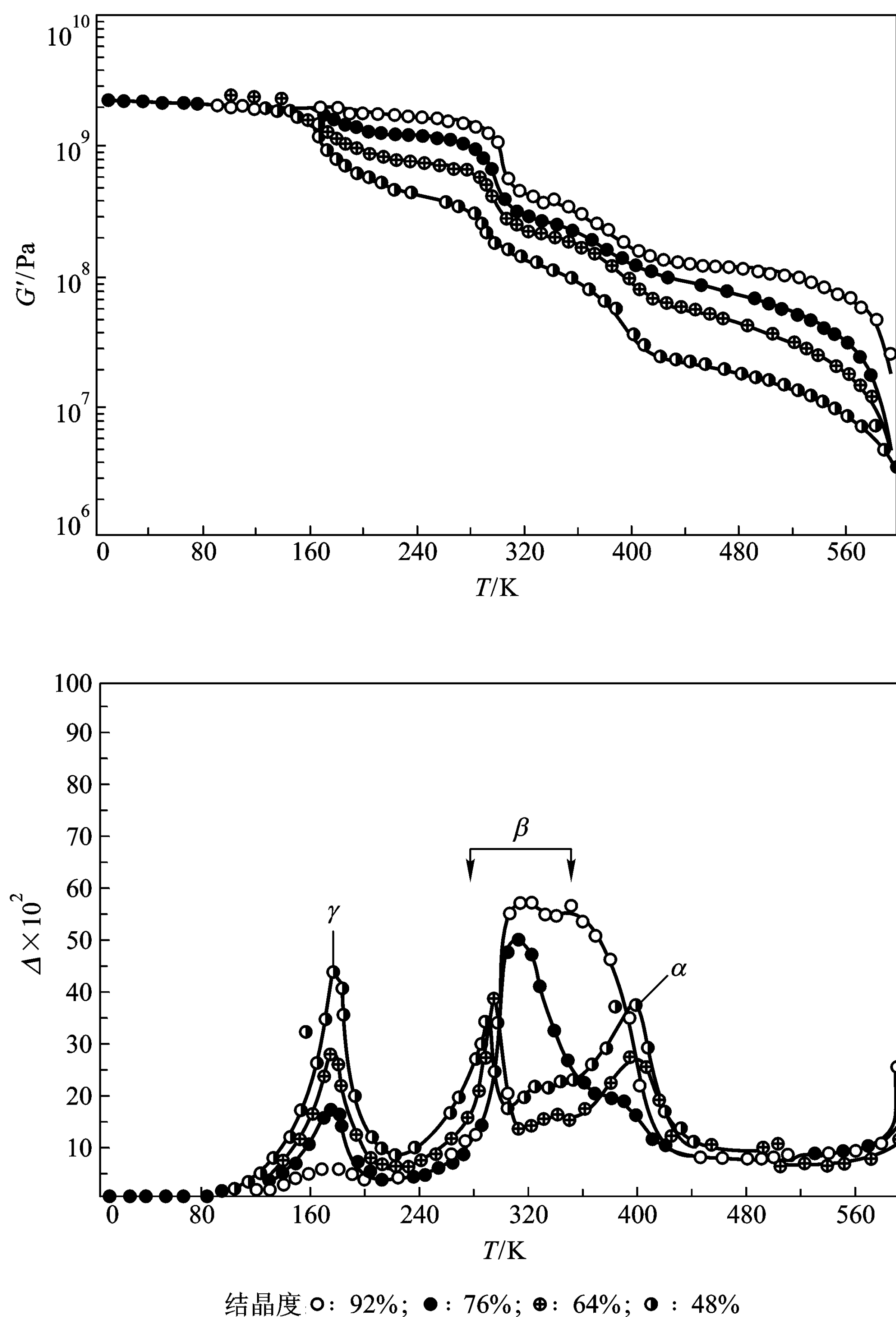
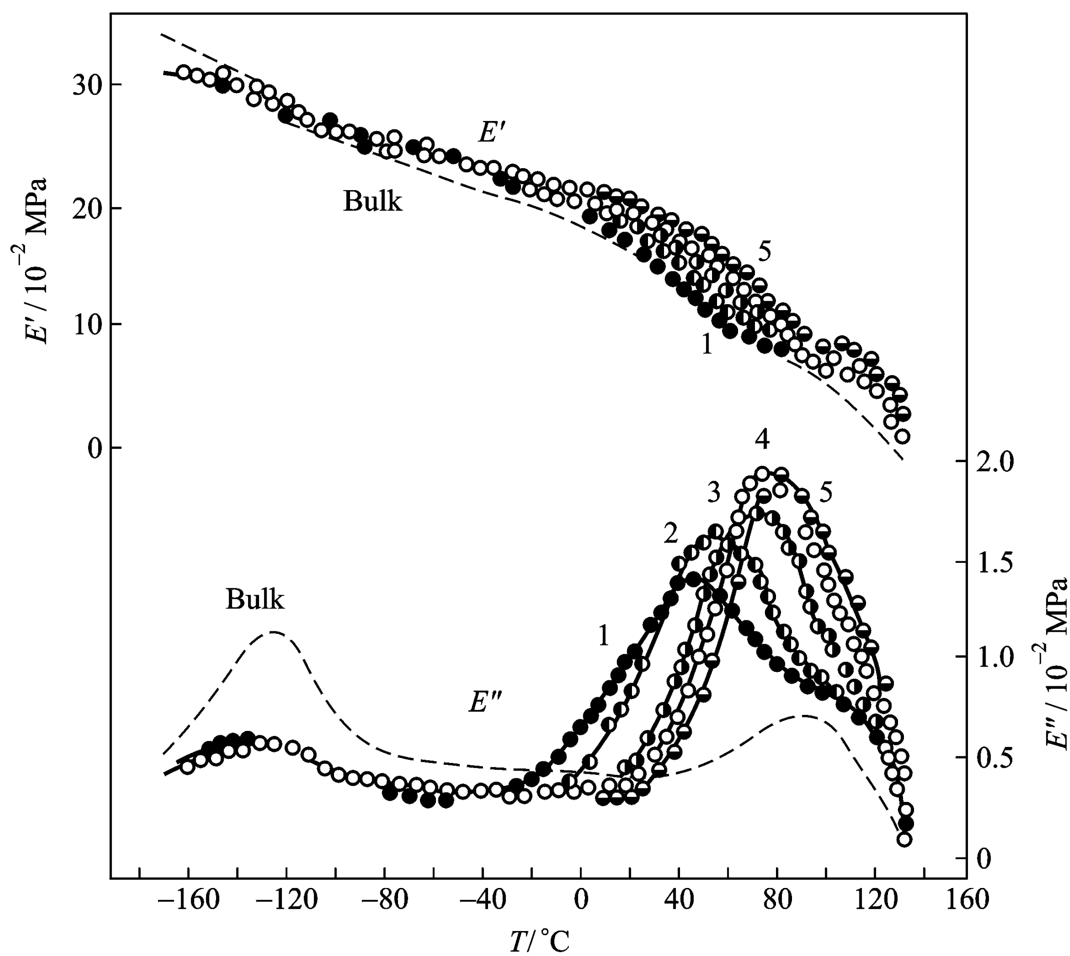


图 8 - 34 聚四氟乙烯的储能模量 G'与对数减量 Δ 随温度的变化

态结构的影响。相容的高分子共混体系表现为一个与组成有关的主转变，而不相容体系则表现为两个主转变与组分相对应。图 8 - 36 所示为不相容的聚甲基丙烯酸甲酯

烯酯

对应的组分含量的增多而增大。图 8 - 37 是苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯三嵌段共聚物的动态黏弹谱，各试样是由含苯乙烯 30%的同一原料以不同溶剂溶解浇铸而成。可以看到，多相体系的组成虽然一样，但各试样的动态力学行为有明显差别，原因在于它们有不同的相态结构。丁酮是聚苯乙烯的良溶剂，浇铸的试样中聚苯乙烯段形成连续相，而四氯化碳是聚丁二烯的良溶剂，使聚丁二烯段形成连续相。图中结果表明形成连续相的聚合物的力学松弛对黏弹性的影响相对要来得大。



Bulk：熔体结晶；片晶厚度　1：9.4 nm；2：10.4 nm；3：11.4 nm；4：13.7 nm；5：16.7 nm

图 8 - 35　聚乙烯单晶毡和熔体结晶试样的黏弹谱

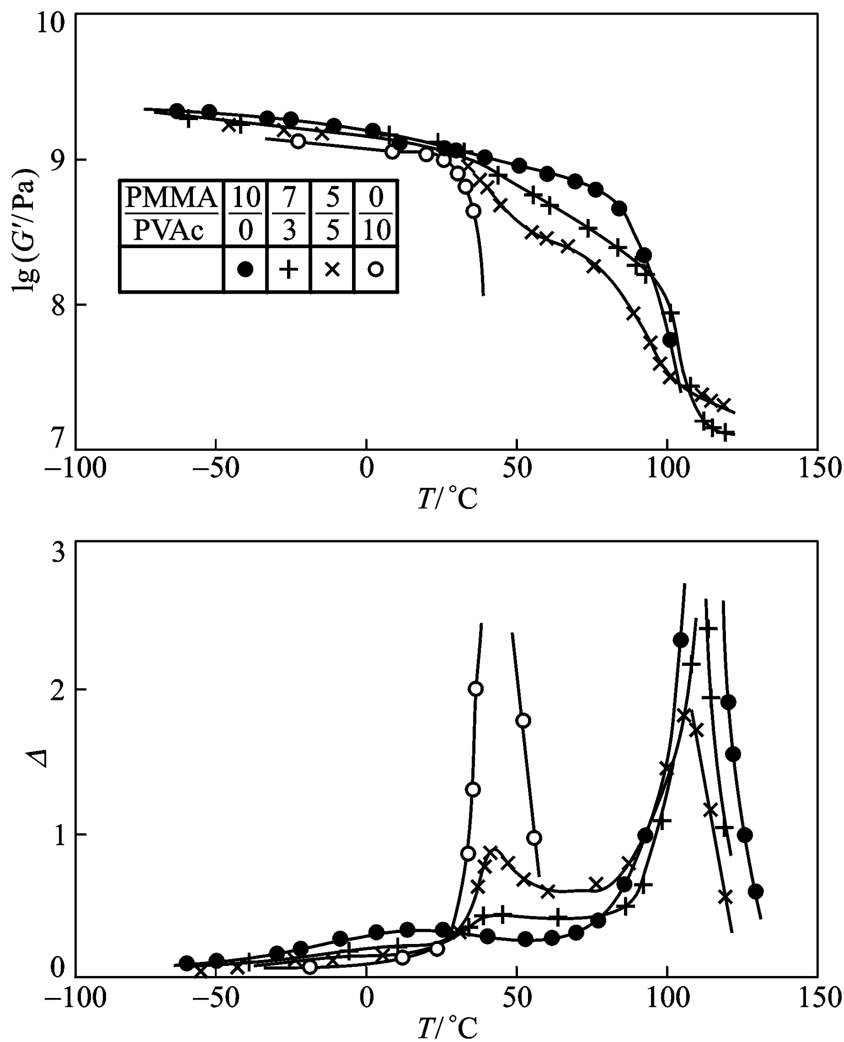
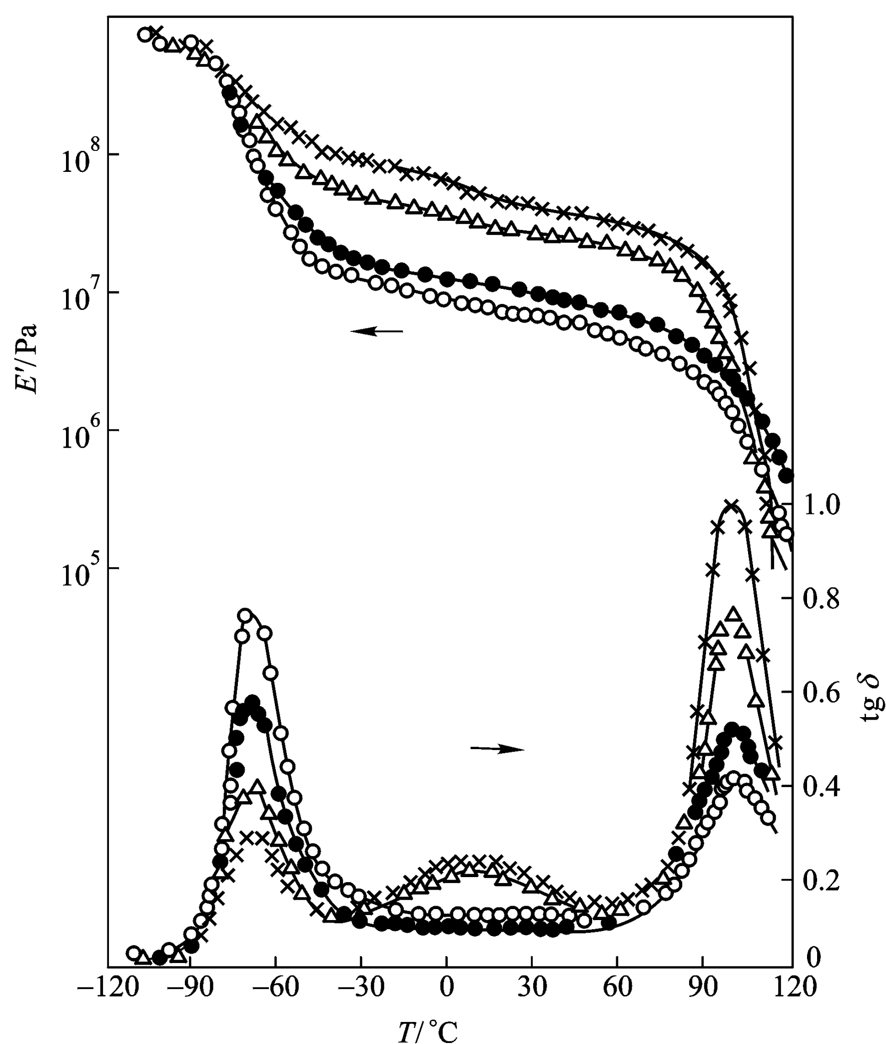


图 8 - 36　聚甲基丙烯酸甲酯/ 聚乙酸乙烯酯共混物的储能模量和对数减量随温度的变化

可形成液晶态的聚合物在温度高于 T_g 或 T_m 后由于液晶态的出现而产生特殊的黏弹性质。以氯代对苯酚、4，4′- 二羟基苯甲酸、对苯二甲酸
芳酯，研究表明当 TA/ IT 大于 15/ 85 后可出现热致向列型液晶。随着 TA 含量的增加液晶相稳定性增强且清亮点温度升高。图 8 - 38 为 TA/ IT 分别为 0/ 100，50/ 50 和 100/ 0 三种聚合物的动态黏弹谱，后两个试样在玻璃化转变后不进入高弹态而是呈液晶态，模量下降较前一个试样来得小，内耗峰强度也随之降低了。



试样浇铸的溶剂 ×：丁酮；△：醋酸乙烯；
●：甲苯；○：四氯化碳

图 8 - 37 含 30 % 苯乙烯的苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物的动态力学性质

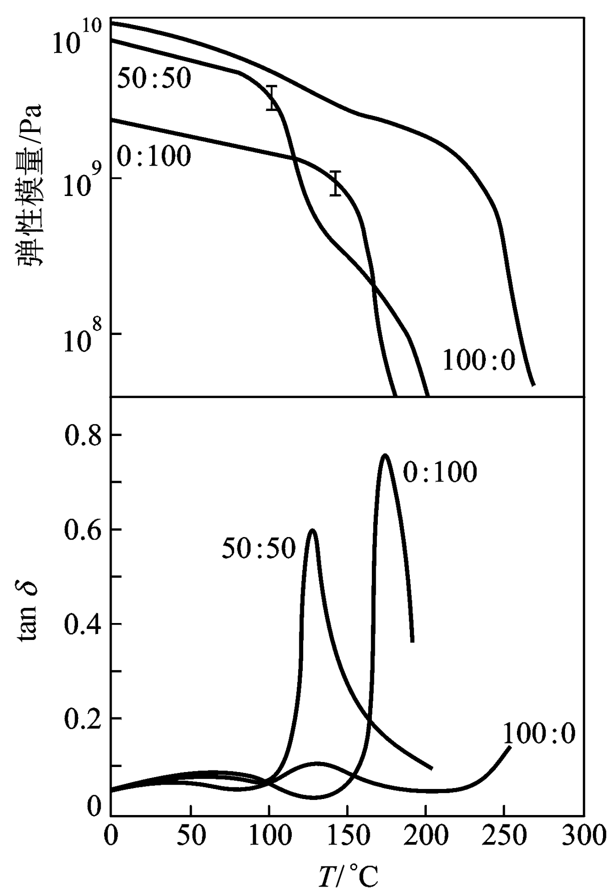


图 8 - 38 共聚酯的动态力学性能

8.3.4 聚合物多相体系的黏弹性模型

不相容的两种聚合物共混时形成两相，其黏弹性是两相的综合效应，同两相的各自的黏弹性有关。简单的力学模型如图 8 - 39 所示，模型
分别贡献。

对于模型施以一交变切应力 σ，产生切应变 γ，如果模型 λ，则有

$$\sigma_A = (1 - \lambda)\sigma \qquad \sigma_B = \lambda\sigma \qquad \gamma_A = \gamma_B = \gamma$$

复模量为

$$G^* = \frac{\sigma}{\gamma} = (1 - \lambda) G_A^* + \lambda G_B^* \tag{8 - 105}$$

G_A^* 和 G_B^* 分别为聚合物 A 和 B 的复模量。对于模型如果 B 相的体积分数为 θ，则有

$$\gamma_A = (1-\theta)\gamma \qquad \gamma_B = \theta\gamma \qquad \sigma_A = \sigma_B = \sigma$$

复模量为

$$G^* = \frac{\sigma}{\gamma} = \left[\frac{1-\theta}{G_A^*} + \frac{\theta}{G_B^*}\right]^{-1} \tag{8-106}$$

(a) 并联模型　　(b) 串联模型

图 8-39　两相材料的并联

聚合物多相体系的实际情况要比上述两种模型复杂。一般在共混物中一种聚合物形成连续相而另一聚合物形成分散相。高柳素夫把这种结构抽象为图 8-40 所示的两种模型，相应的分散相的体积分数分别为 $\lambda_1\theta_1$ 和 $\lambda_2\theta_2$。

前一模型为 $(1-\theta_1)$ 和 θ_1 两个部分的串联，而 θ_1 部分由 $(1-\lambda_1)$ 和 λ_1 两相并联，根据(8-105)和

$$G^* = \left[\frac{(1-\theta_1)}{G_m^*} + \frac{\theta_1}{(1-\lambda_1)G_m^* + \lambda_1 G_i^*}\right]^{-1} \tag{8-107}$$

这里下标 m 和 i 分别表示连续相和分散相，后一模型为 $(1-\lambda_2)$ 和 λ_2 两部分的并联，而 λ_2 部分由 $(1-\theta_2)$ 和 θ_2 两相串联，可导出：

$$G^* = (1-\lambda_2)G_m^* + \lambda_2\left[\frac{1-\theta_2}{G_m^*} + \frac{\theta_2}{G_i^*}\right]^{-1} \tag{8-108}$$

式中 λ_1 和 θ_1 或 λ_2 和 θ_2 可视为调节参数，由于有体积分数固定这一限制条件，它们中只有一个可独立的变化。即

$$\lambda_1\theta_1 = \lambda_2\theta_2 = \quad_{\mathrm{i}}$$

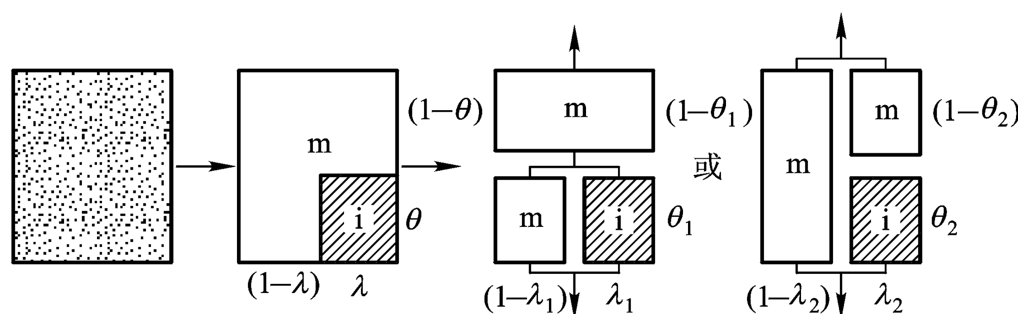


图 8-40　两相体系的复合模型

这里 $\quad_{\mathrm{i}}$ 为分散相的体积分数。Dickie 把上述模型同更复杂的模型理论对比，表明 λ 或 θ 可表示为形成连续相的聚合物的泊松比 ν_m 的函数，令

$$a = 2(4-5\nu_m)/(7-5\nu_m)$$

则有

$$\lambda_1 = \frac{a + \quad_{\mathrm{i}}}{1+a} \qquad \lambda_2 = \frac{1+a}{\quad_{\mathrm{i}}^{-1} + a} \tag{8-109}$$

这样定义 λ_1 和 λ_2 后，方程

$$\frac{G^*}{G_m^*} = \frac{(1-\quad_{\mathrm{i}})G_m^* + (a-\quad_{\mathrm{i}})G_i^*}{(1+a\quad_{\mathrm{i}})G_m^* + a(1-\quad_{\mathrm{i}})G_i^*} \tag{8-110}$$

动态杨氏模量可由共混体系的泊松比 ν 和 G^* 按下式计算:

$$E^* = 2(1+\nu)G^* \qquad (8-111)$$

图8-41是聚甲基丙烯酸甲酯与交联的聚丙烯酸丁酯乳液共混物
谱,可以看到,根据两组分的各自的动态力学性质按方程
论结果
的符合。

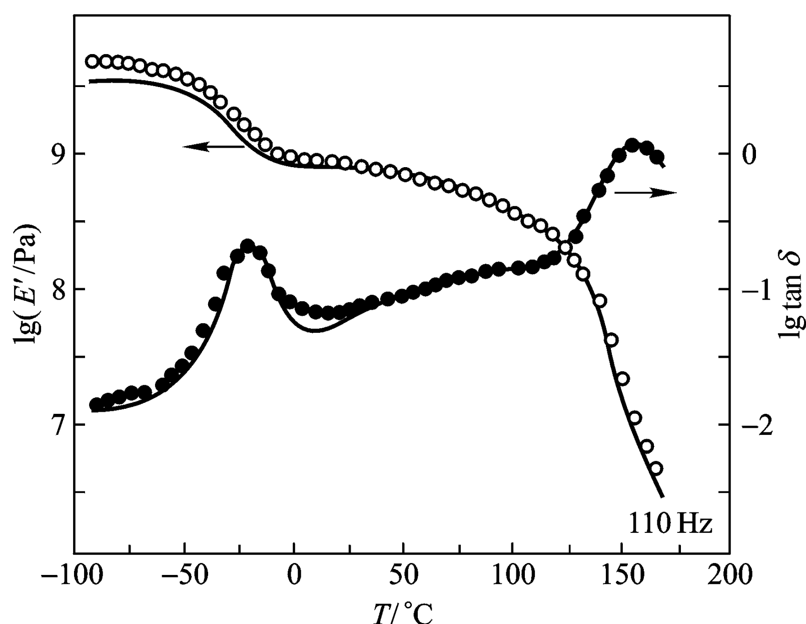


图8-41 聚甲基丙烯酸甲酯/交联聚丙烯酸丁酯乳液共混物的黏弹谱

两相模型理论并不限于在共混体系或嵌段共聚物体系中应用。如果把高分子结晶看成是由晶相与非晶相组成的两相复合体系,那么在熔融前的黏弹行为原则上也可用上述模型描述。

习题

1. 说明以下概念:蠕变、应力松弛、滞后、力学损耗、复模量、复柔量、复黏度、松弛时间谱。
2. Boltzmann 叠加原理的含义是什么?用数学关系式表述之。
3. 根据 Boltzmann 叠加关系及黏弹性参数的定义导出应力松弛模量同储能模量、损耗模量及黏度间的关系。
4. 由 Maxwell 模型推导应力松弛模量、复模量的表达式。
5. 由 Voigt 模型推导蠕变柔量、复柔量及蠕变回复的表达式。
6. 简述时温等效原理,并表示成数学关系式。
7. 说明位移因子 a_T 的含义,并推导其以玻璃化温度为参考温度时的估算公式
8. 证明,以其他温度为参考温度时,WLF 方程参数 C_1 和 C_2 可由式 $T_g + 50$ ℃做参考温度,由普适参数计算 C_1 和 C_2 的数值。
9. 对某橡胶材料在其玻璃化温度以上进行应力松弛实验,在 250 K、10 s 时应力松弛到 σ,而在 235 K 同样伸长率的情况下,应力松弛到 σ 需要 340 s,试根据 WLF 方程估计该材料的玻璃化温度 $C_1^g = 17.44$, $C_2^g = 51.6$)
10. 某高分子熔体呈假塑性流动,在温度 300 K、切变速率 120 s^{-1} 时测得其切应力为 1.0×10^4 Pa,而在 200 K 同样切应力的情况下切变速率为 12 s^{-1}。
    下的切变速率;
11. 根据你所掌握的知识,推测聚苯乙烯、聚四氟乙烯、SBS 树脂、A 或 B 阶环氧树脂的动态力学性质在足够宽的温度范围内随温度升高可能发生的变化——分别绘出动态黏弹性温度谱,并说明其转变与松弛的分子机理。

参考文献

1. 于同隐. 高聚物的黏弹性. 上海:上海科学技术出版社,1986. 第一章至第三章,第六章,第七章
2. Ferry J D. Viscoelestic Properties of Polymers. 2nd ed. New York: Wiley, 1980. Chapter 1, 2, 3, 11, 12, 16
3. AklonisJ J, Machnight W J. Introduction to Polymer Visoelasticity. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1983. Chapter 2, 3, 6

4. Ward I M.Mechanical Properties of Solid Polymers . 2nd ed.London: Wiley-Intevscience, 1980.Chapter 5, 6, 7
5. **钱保功 . 高聚物的转变与松弛 . 北京: 科学出版社**, 1986. **第三章, 第九章**
6. Dickie R A.J Appl Polym Sci.1973,
7. MuRayama T.Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material . London: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978. Chapter 1～3
8. **杨挺青 . 黏弹性力学 . 武汉: 华中理工大学出版社**, 1990. **第一章至第四章**
9. Nielson L E.Mechanical Properties of Polymers and Composites.New York: Marcel Dekker, 1974.Chapter 3, 4

第九章　聚合物的机械强度

满足一定的力学性能是高分子材料应用的前提。高分子的分子运动强烈地依赖于温度和外力作用时间，在不同环境下高分子材料可表现出普弹性、黏弹性、高弹性和流动性的力学行为。前两章我们讨论了高弹性和黏弹性。在极端条件，玻璃态与结晶态聚合物材料将发生屈服与破坏，橡胶材料在极限伸长状态下进一步拉伸也将最终导致破坏。高分子材料的屈服与破坏行为决定了它的受力极限，因此是高分子材料的选择应用所必须考虑的指标。这一指标就是聚合物的机械强度——抵抗外力破坏的能力。它是同材料的化学与物理结构密切相关的，因此高分子材料的弹性、屈服与破坏行为的研究可为材料的分子设计与加工工艺设计提供依据。

第一节　描述力学性能的基本参数

9.1.1　广义胡克定律

材料在外力的作用下要发生形变，单位面积上的作用力定义为应力，材料在受力方向的长度增量与原始长度的比值定义为应变。普弹性材料的力学性能要由应力与应变的关系来描述。各向同性材料的弹性行为在单轴形变时应力应变服从胡克定律:

$$\sigma = E\varepsilon \tag{9-1}$$

式中 σ 与 ε 分别为拉伸应力与拉伸应变，E 为杨氏模量，它是材料变形性大小的量度。考虑更一般的情况，材料可能是不均匀，各部分的受力状态和应变大小可不一致。这时材料的弹性行为要由更具普遍意义的表达式——广义胡克定律描述。这里不拟对广义胡克定律这一弹性力学的基本问题进行深入讨论，只是通过广义胡克定律的数学表述介绍表征弹性力学的物理量。

考虑材料内部的一个单位体积元，它的受力状态如图 9-1 所示，在 yz，xz 和 xy 面上分别受到三个分力 f_1，f_2 和 f_3 的作用，它们可分解为三个法向应力分量和六个剪切应力分量：法向分量为 σ_{xx}，σ_{yy} 和 σ_{zz}，剪切分量为 σ_{xy}，σ_{xz}，σ_{yx}，σ_{yz}，σ_{zy} 和 σ_{zx}；这里前一个下标表示受力面的法向方向，后一个下标表示应力分量的方向。体积元的应力平衡要求总力矩为零，因此剪切应力分量要满足以下关系:

$$\sigma_{xy} = \sigma_{yx} \qquad \sigma_{yz} = \sigma_{zy} \qquad \sigma_{zx} = \sigma_{xz}$$

就是说，只有三个剪切应力分量是独立的。因此，一个小体积元的应力可由 6 个独立的应力分量 (σ_{xx}，σ_{yy}，σ_{zz}，σ_{zx}，σ_{yz}，σ_{xy})

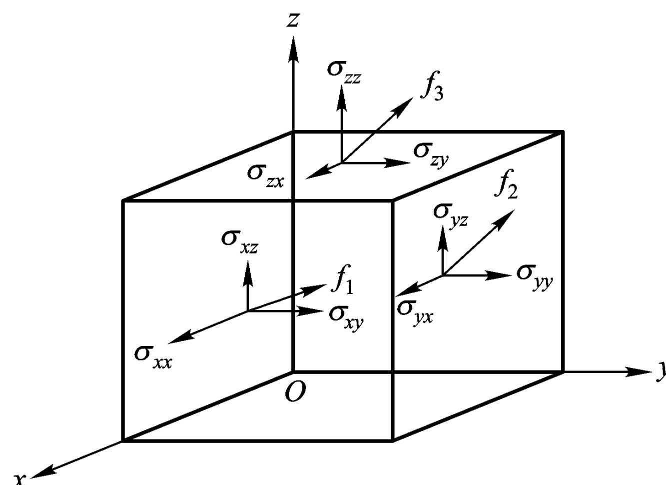


图 9-1　应力分量

应变是材料发生形变时两点间相对位置变化的

函数。考虑如图 9 - 2 所示的形变位移，形变前一质点 P_1 的坐标为 $x, y, z)$ P_2 的坐标为 $x+\mathrm{d}x, y+\mathrm{d}y, z+\mathrm{d}z)$ P_1 的位移量在 x，y 和 z 方向分别为 u，v 和 w；P_2 的位移量分别为 $u+\mathrm{d}u$，$v+\mathrm{d}v$ 和 $w+\mathrm{d}w$，那么 P_1 和 P_2 两点的相对位移为 $\mathrm{d}u$，$\mathrm{d}v$ 和 $\mathrm{d}w$。u，v 和 w 作为 x，y，z 的函数，成立下述微分关系：

$$\mathrm{d}u = \frac{u}{x}\mathrm{d}x + \frac{u}{y}\mathrm{d}y + \frac{u}{z}\mathrm{d}z;$$

$$\mathrm{d}v = \frac{v}{x}\mathrm{d}x + \frac{v}{y}\mathrm{d}y + \frac{v}{z}\mathrm{d}z;$$

$$\mathrm{d}w = \frac{w}{x}\mathrm{d}x + \frac{w}{y}\mathrm{d}y + \frac{w}{z}\mathrm{d}z \qquad (9-2)$$

这样就要确定 9 个偏微分量。将它们重新组合成以下 9 个量：

$$\varepsilon_{xx} = \frac{u}{x} \qquad \varepsilon_{yy} = \frac{v}{y} \qquad \varepsilon_{zz} = \frac{w}{z}$$

$$\gamma_{zx} = \frac{u}{z} + \frac{w}{x} \qquad \gamma_{yz} = \frac{w}{y} + \frac{v}{z} \qquad \gamma_{xy} = \frac{v}{x} + \frac{u}{y}$$

$$2\omega_x = \frac{w}{y} - \frac{v}{z} \qquad 2\omega_y = \frac{u}{z} - \frac{w}{x} \qquad 2\omega_z = \frac{v}{x} - \frac{u}{y} \qquad (9-3)$$

前三个分量分别对应于体积元在 x，y，z 轴向的拉伸或压缩分数；中间三个分量分别对应于在 zx，yz，xy 平面上的切应变；后三个分量与 P_1 处体积元的形变无关，是刚体转动分量。

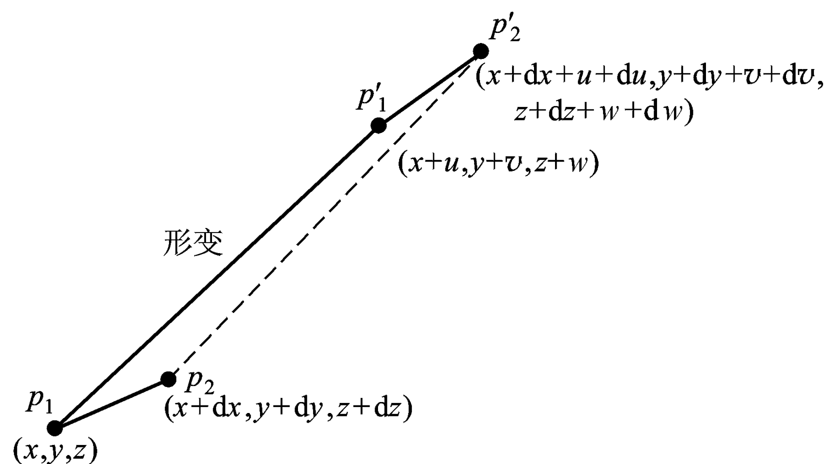


图 9 - 2　形变产生的位移

图 9 - 3 为 yz 平面的切应变图解，面元 $ABCD$ 经位移后变为 $A'B'C'D'$，从而产生夹角 θ_1 和 θ_2，切应变定义为

$$\gamma_{yz} = \tan\theta_1 + \tan\theta_2 = \frac{w}{y} + \frac{v}{z} \qquad (9-4)$$

因此形变要由$(\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}, \gamma_{zx}, \gamma_{yz}, \gamma_{xy})$ 6 个应变量来描述。

广义胡克定律指出应力分量是各应变分量的线性组合，也可反过来说：应变分量是各应力分量的线性组合。前者的组合系数称为弹性常数，后者的组合系数称为柔量常数。因此各应力分量与各应变分量的关系可表示为 6 个线性方程。用矩阵表示这一方程组，把应变分量作为应力分量的函数，则有

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ s_{41} & s_{42} & s_{43} & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ s_{51} & s_{52} & s_{53} & s_{54} & s_{55} & s_{56} \\ s_{61} & s_{62} & s_{63} & s_{64} & s_{65} & s_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} \tag{9-5}$$

共有 36 个柔量常数，但是，因为应变储能函数的限制，它们并不是独立的。体积元发生了某种形变后，将具有一定的弹性储能，它是由应力与应变决定的，任意改变坐标系的方向，并不能改变储能的大小，这就决定了柔量矩阵 $s_{ij} = s_{ji}$，因此独立的柔量常数共有 21 个，材料的弹性行为可由 21 个独立的柔量常数或弹性常数描述。

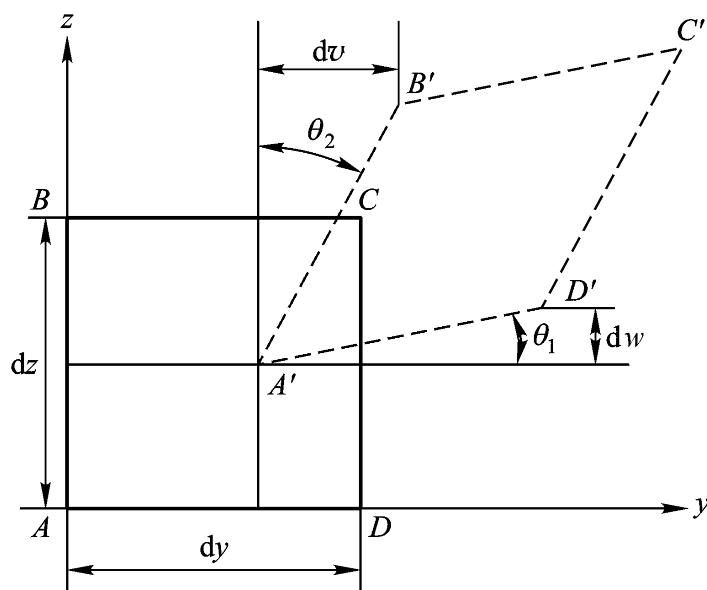


图 9 - 3　切应变(yz 平面)

高分子材料的内部结构通常满足一定的对称性。因为加工方法不同，可产生不等比的双轴取向、等比双轴取向与单轴取向，乃至各向同性的材料。考虑到材料的对称性后，独立的弹性参数可进一步减少。

采用压延、压延加退火及某些吹塑或拉伸方法制备的聚合物材料，可产生不等比的双轴取向。选择适当的坐标方向，可使 x 与 $-x$，y 与 $-y$ 和 z 与 $-z$ 对称，这种材料称为正交对称的。这时将任意两个坐标轴旋转 180°，所得应力分量与应变分量各自有一定对应关系，某些分量在两个坐标系中数值相等。利用这种对应关系，通过系数对比得到正交对称材料独立的柔量常数为 9 个，其他项为零，柔量矩阵为

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & & & \\ s_{12} & s_{22} & s_{23} & & 0 & \\ s_{13} & s_{23} & s_{33} & & & \\ & & & s_{44} & & \\ & 0 & & & s_{55} & \\ & & & & & s_{66} \end{bmatrix}$$

应力与应变的关系为

$$
\begin{aligned}
\varepsilon_{xx} &= s_{11}\sigma_{xx} + s_{12}\sigma_{yy} + s_{13}\sigma_{zz} \\
\varepsilon_{yy} &= s_{12}\sigma_{xx} + s_{22}\sigma_{yy} + s_{23}\sigma_{zz} \\
\varepsilon_{zz} &= s_{13}\sigma_{xx} + s_{23}\sigma_{yy} + s_{33}\sigma_{zz} \\
\gamma_{zx} &= s_{44}\sigma_{zx} \\
\gamma_{yz} &= s_{55}\sigma_{yz} \\
\gamma_{xy} &= s_{66}\sigma_{xy}
\end{aligned}
\qquad (9-6)
$$

除了柔量常数外。实验上还可用弹性模量与泊松比描述弹性行为。考虑在不同方向或不同平面做单向拉伸或简单剪切试验，根据上式立即得到三个杨氏模量和三个剪切模量同柔量常数的关系:

$$
\begin{aligned}
E_x &= s_{11}^{-1} \qquad E_y = s_{22}^{-1} \qquad E_z = s_{33}^{-1} \\
G_{zx} &= s_{44}^{-1} \qquad G_{yz} = s_{55}^{-1} \qquad G_{xy} = s_{66}^{-1}
\end{aligned}
\qquad (9-7)
$$

泊松比定义为材料纵向应变与横向应变的比值的负值。考虑 x 方向的单向拉伸

$$\varepsilon_{xx} = s_{11}\sigma_{xx} \qquad \varepsilon_{yy} = s_{12}\sigma_{xx} \qquad \varepsilon_{z} = s_{13}\sigma_{xx}$$

所以有

$$
\begin{aligned}
\nu_{xy} &= -\frac{\varepsilon_{yy}}{\varepsilon_{xx}} = -\frac{S_{12}}{S_{11}} \\
\nu_{xz} &= -\frac{\varepsilon_{zz}}{\varepsilon_{xx}} = -\frac{S_{13}}{S_{11}}
\end{aligned}
\qquad (9-8)
$$

泊松比的两个下标中，前一个表示纵向方向，后一个表示横向方向。改变单向拉伸方向，得到另外四个泊松比

$$
\begin{aligned}
\nu_{yx} &= -\frac{S_{12}}{S_{22}} \qquad \nu_{yz} = -\frac{S_{23}}{S_{22}} \\
\nu_{zx} &= -\frac{S_{13}}{S_{33}} \qquad \nu_{zy} = -\frac{S_{23}}{S_{33}}
\end{aligned}
\qquad (9-9)
$$

上述 6 个泊松比和 3 个杨氏模量中有 6 个独立变量。因此正交对称材料的弹性性能，可由 6 个泊松比与 3 个独立的剪切模量来描述，或者由 3 个杨氏模量、3 个泊松比与 3 个独立的剪切模量来描述。

对于单轴取向与二维对称取向材料，选择 z 轴为取向方向，或者选择 xy 面为取向平面，那么，任意旋转 z 轴改变 x 与 y 轴方向时，应力与应变关系不会发生变化。根据这一限制条件，柔量常数减少至 5 个，柔量矩阵为

$$
\begin{matrix}
s_{11} & s_{12} & s_{13} & & & \\
s_{12} & s_{11} & s_{13} & & 0 & \\
s_{13} & s_{13} & s_{33} & & & \\
 & & & s_{44} & & \\
 & 0 & & & s_{55} & \\
 & & & & & 2(s_{11} - s_{12})
\end{matrix}
$$

弹性模量和泊松比为

$$E_x = E_y = s_{11}^{-1} \qquad E_z = s_{33}^{-1}$$

$$G_{zx} = G_{yz} = s_{44}^{-1} \qquad G_{xy} = 1/2\,(S_{11} - S_{12})$$

$$\nu_{xy} = \nu_{yx} = -\frac{s_{12}}{s_{11}} \qquad \nu_{yz} = \nu_{xz} = -\frac{s_{13}}{s_{11}} \qquad \nu_{zx} = \nu_{zy} = -\frac{s_{13}}{s_{33}} \tag{9-10}$$

其中有五个独立变量。

各向同性材料的坐标可任意选取，就是说，把坐标系旋转任意角度后，应力应变关系不变。这时只有两个柔量参数 s_{11} 和 s_{12}，柔量矩阵为

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & & & \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & & 0 & \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & & & \\ & & & 2(s_{11} - s_{12}) & & \\ & 0 & & & 2(s_{11} - s_{12}) & \\ & & & & & 2(s_{11} - s_{12}) \end{pmatrix}$$

弹性模量与泊松比为

$$E = \frac{1}{s_{11}} \qquad G = \frac{1}{2\,(s_{11} - s_{12})} \qquad \nu = -\frac{s_{12}}{s_{11}} \tag{9-11}$$

三个参数之间符合下列关系

$$E = 2G(1 + \nu) \tag{9-12}$$

另一个基本物理量是体积模量，定义为围压力与体积膨胀或收缩率的比值。围压力为 p 时，各向同性材料拉伸或压缩应变为

$$\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z = -(S_{11} + 2S_{12})\,p$$

膨胀率 Δ 与体积模量 K 为

$$\Delta = \frac{V - V_0}{V_0} = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = 3\,(S_{11} + 2S_{12})\,p = \frac{3}{E}(1 - 2\nu)\,p$$

$$K = \frac{p}{\Delta} = \frac{E}{3\,(1 - 2\nu)} \tag{9-13}$$

可见体积模量 K 同其他弹性参数间满足确定的关系。对于不可压缩材料，K 为无穷大。可以证明，不可压缩材料的泊松比为 0.5，这时 $E = 3G$。一般材料的泊松比在 0.2～0.5 之间，橡胶与小分子液体的泊松比接近于 0.5。表 9-1 列出了若干材料的泊松比。

表 9-1 一些材料的泊松比

材 料	ν	材 料	ν	材 料	ν
锌	0.21	汞	0.50	聚酰胺-66	0.33
钢	0.25～0.35	玻璃	0.25	低密度聚乙烯	0.38
铜	0.31～0.34	石料	0.16～0.34	赛璐珞	0.39
铝	0.32～0.36	聚苯乙烯	0.33	橡胶类	0.49～0.50
铅	0.45	聚甲基丙烯酸甲酯	0.33		

综上所述，随着材料的对称性增加，描述其弹性行为的独立参数不断减少。表 9 - 2 总结了对称性不同的材料的弹性参数。

表 9 - 2　各类材料的弹性参数

材　　料	弹 性 参 数	个　　数
不具任何对称性材料	$S_{ij}(j=1,2,3,\cdots,6,\ i\leq j)$	21
正交对称材料	$E_x,\ E_y,\ E_z,\ \nu_{zx},\ \nu_{yz},\ \nu_{xy},\ G_{zx},\ G_{yz},\ G_{xy}$	9
有各向同性面材料	$E_x,\ E_z,\ \nu_{xy},\ \nu_{xz},\ G_{zx}$	5
整体各向同性材料汞	$E,\ G$	2

需要指出的是，上述表达式中我们采用的拉伸压缩应变是 Hencky 应变，亦称真应变。由下式定义:

$$d\varepsilon = dl/l$$

$$\varepsilon = \int_0^l dl/l = \ln(l/l_0) \qquad (9-14)$$

而在工程上常采用 Cauchy 应变，亦称工程应变。定义为

$$\varepsilon = (l - l_0)/l_0$$

9.1.2　极限强度

极限强度是衡量材料的抵抗外力破坏的能力的量度，表征了材料的受力极限，在实际应用中具有重要意义。不同形式的破坏力对应于不同意义的强度指标。为了模拟各种应用场合下材料的受力情况，设计了各种各样的强度试验方法。这些方法往往是几种力学性质的综合反映，缺乏普遍的物理意义。只有几种简化了的强度试验方法可作为典型的力学性能评价标准。为了比较，必须排除因实验条件不同带来的实验结果的差异，因此需对实验条件规定严格统一的标准。这些标准有国际标准、国家标准、部级标准等，以供有关部门使用。高分子材料常用的力学强度实验包括拉伸、弯曲、冲击、疲劳、硬度等，测试出不同的力学性能参数。

拉伸与压缩强度　拉伸试验如图 9 - 4 所示，在恒定的温度、湿度和拉伸速度下，在标准试样上施加拉伸力，直到使试样拉断。拉伸强度或抗张强度定义为试样断裂前所承受的取大拉伸力与试样原始截面积的比值，以 σ_t 表示。

$$\sigma_t = \frac{f_{max}}{b \cdot d} \qquad (9-15)$$

由拉伸试验得到的另一参数是断裂伸长率，定义为拉伸方向的长度增量即拉伸应变在断裂时的百分率:

$$\varepsilon_{max}\% = \frac{l_{断} - l_0}{l_0} \times 100\% \qquad (9-16)$$

在小形变时应力与应变的关系服从胡克定律，可由拉伸初始阶段的应力 - 应变曲线线性部分的斜率计算杨氏模量。

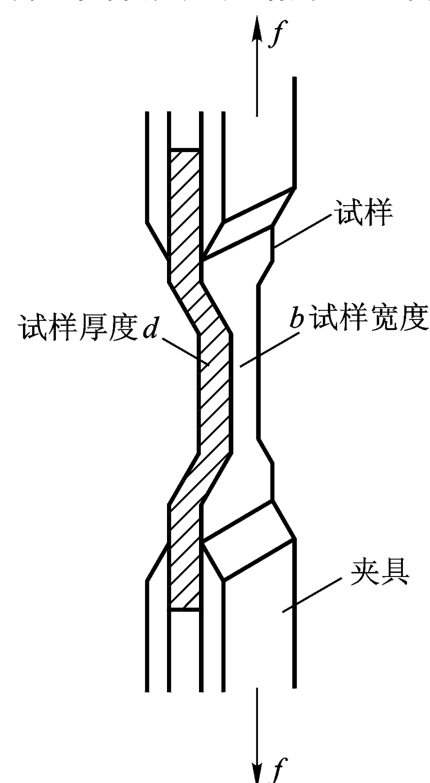


图 9 - 4　拉伸试验示意图

与拉伸作用的方向相反，如果向试样施加单向压缩力，则可根据试样所承受的最大压缩力测定压缩强度，由压缩应力-应变曲线初始的线性部分测定压缩模量。拉伸强度与压缩强度的相对大小同材料的性质有关，一般来说，韧性材料的拉伸强度较大，脆性材料的压缩强度较大。按照连续介质力学理论，拉伸与压缩服从同一胡克定律，压缩模量与拉伸模量相等，但实际聚合物材料压缩模量通常要比拉伸模量大些。

弯曲强度　材料的弯曲试验是在规定的条件下对标准试样施加一弯曲力矩，使试样折断。弯曲强度又称挠曲强度，定义为试样折断前承受的最大应力。小形变时的弹性模量称为弯曲模量。弯曲强度和弯曲模量的计算公式推导比较复杂，与试样形状和形变方式有关。试样形状可分为矩形截面和圆形截面，弯曲形变有一端固定、两端支撑和三点支撑等方式。图9-5为矩形截面试样的简支梁式(两点支撑)

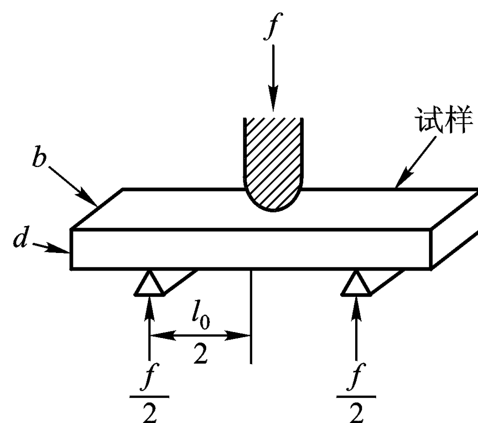


图9-5　简支梁式弯曲试验示意图

验，如果最大载荷为 f_{max}，小形变时在力 f 作用下试样着力处的位移 δ，则弯曲强度与弯曲模量由下式计算：

$$\sigma_f = \frac{3 l_0 f_{max}}{2 b d^2} \tag{9-17}$$

$$E_f = \frac{f l_0^3}{4 b d^3 \delta} \tag{9-18}$$

表9-3列出了一些塑料的拉伸与弯曲强度。

表9-3　常见塑料的拉伸和弯曲强度

名　　称	拉伸强度 / MPa	断伸率 / %	拉伸模量 / GPa	弯曲强度 / MPa	弯曲模量 / GPa
低压聚乙烯	22～38	60～150	0.82～0.93	24～39	1.1～1.4
聚苯乙烯	34～62	1.2～2.5	2.1～3.4	60～96	-
ABS塑料	17～62	10～140	0.7～2.8	25～93	2.9
聚甲基丙烯酸甲酯	48～76	2～10	3.1	90～117	-
聚丙烯	33～41	200～700	1.2～1.4	41～56	1.2～1.6
聚氯乙烯	34～62	20～40	2.5～4.1	69～110	-
聚酰胺-66	81	60	3.1～3.2	98～110	2.8～2.9
聚酰胺-6	73～77	150	2.6	98	2.4～2.6
聚酰胺-1010	51～54	100～250	1.6	87	1.3
聚甲醛	61～68	60～75	2.7	89	2.6
聚碳酸酯	66	60～100	2.2～2.4	96～104	2.0～2.9
聚砜	70～83	20～100	2.5～2.8	106～125	2.7
聚酰亚胺	93	6～8	-	>98	3.1
聚苯醚	85～88	30～80	2.5～2.7	96～134	2.0～2.1

续表

名　　称	拉伸强度 / MPa	断伸率 / %	拉伸模量 / GPa	弯曲强度 / MPa	弯曲模量 / GPa
氯化聚醚	42	60～160	1.1	67～76	0.9
聚苯硫醚	78	21	-	147	3.3
聚醚醚酮	91	150	-	-	3.9
线型聚酯	78	200	2.8	115	-
聚四氟乙烯	14～25	250～350	0.4	11～14	-

冲击强度　冲击试验是使材料在冲击作用力下折断。通常把折断时截面吸收的能量定义为材料的冲击强度。它是评价材料韧性的一项指标。冲击试验主要有摆锤式、落重式冲击和高速拉伸三类。

摆锤式冲击试验通过重锤摆动冲击标准试样，测定摆锤冲断试样所消耗的功。试样安放分为简支梁式和悬臂梁式两种，前者称为 Charpy 试验，试样两端支撑，摆锤冲击试样中部
9 - 6)
验上刻有缺口，受冲击时在缺口处发生断裂。

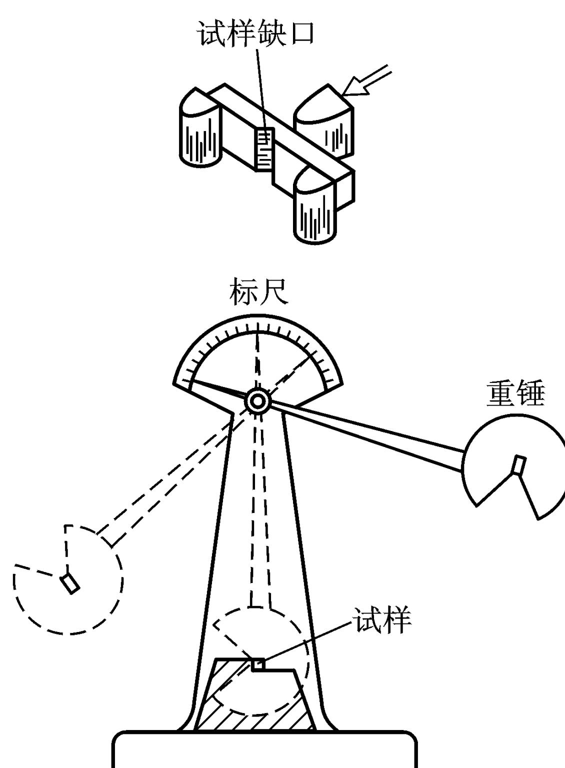


图 9 - 6　Charpy 冲击试验示意图

落重式冲击试验是使球型或镖型重物从一定高度自由下落到片状试样上，根据重物的质量和刚好使试样产生裂痕或破坏时的临界下落高度，计算使试样破坏的能量。

在高速拉伸试验中，拉断试样所做的功与受冲击破坏时试样吸收的能量相当。冲击强度由应力 - 应变曲线所确定的面积计算。

不同的试验方法所得到的结果可能不一致。试样的几何形状、刻痕深度与锐度等多种因素都将对冲击试验结果产生影响，因此冲击强度的数值要在相似的测试条件下方能相互比较。

冲击强度的单位比较混乱。一般无缺口试样的冲击强度单位为 J/m² 或其他相关单位，有缺口的试样的冲击强度则定义为缺口处试样厚度固定的前提下单位缺口长度的能量，单位为 J/m，而高速拉伸试验的冲击强度定义为应力 - 应变曲线下的面积。表 9 - 4 给出了一些塑料的缺口 Izod 冲击强度数据。

表 9 - 4　一些塑料的缺口 Izod 冲击强度(单位：$J \cdot m^{-1}$)

塑料名称	冲击强度	塑料名称	冲击强度
聚苯乙烯	13～21	聚酰胺 - 11	96
高抗冲聚苯乙烯	27～427	聚甲醛	110～160
ABS 塑料	53～534	低密度聚乙烯	7 850
硬聚氯乙烯	21～160	高密度聚乙烯	27～1 080
聚氯乙烯共混物	160～1 070	聚丙烯	27～110
聚甲基丙烯酸甲酯	21～27	聚碳酸酯	640～960
醋酸纤维素	53～200	聚乙烯基甲醛	53～1 070
硝化纤维素	260～370	通用型酚醛塑料	13～19
乙基纤维素	190～320	布填料酚醛塑料	53～160
聚酰胺 - 66	50～160	玻璃纤维填料酚醛塑料	530～1 600
聚酰胺 - 6	50～160	聚四氟乙烯	107～214
聚酰胺 - 612	50～210	聚苯醚	53～210
聚砜	70～270	玻璃纤维填料环氧树脂	530～1 600
玻璃纤维填料聚酯	110～1 070	聚酰亚胺	50
环氧树脂	10～270		

疲劳　疲劳实验测试材料在交变应力或交变应变作用下的力学性能，用来评价材料在多次重复作用力下的抗破坏能力。材料的疲劳性能用疲劳寿命和疲劳极限表征。疲劳寿命是指在给定的振动条件下试样被破坏所需要的循环周数。周数越大表示材料的疲劳性能越好。疲劳寿命同材料所受交变应力振幅的大小有关，某些材料在较低的应力下几乎永远不被破坏。把材料刚好不发生疲劳破坏的最大应力振幅称为材料的疲劳极限。许多聚合物的疲劳极限一般是其拉伸强度的 20%～35%。在选择振动环境下使用的聚合物材料时，应使其疲劳极限高于最大振动应力，不能仅考虑其拉伸或弯曲强度。

疲劳寿命同测试条件有关。针对不同的应用环境而设计了不同的试验条件。这些条件是：①交变应变的振幅保持不变；②交变应力的振幅保持不变；③交变应力或应变的振幅随时间增加。前一种情况下，材料一旦产生裂纹，应力将有很大的下降，以致试样在短期内不发生破坏。第二种情况下，材料一旦产生裂纹，应变幅度立即增大，试样很快就会破坏。在最后一种情况下，应力与应变幅度持续增大，试样更容易破坏，因此三种不同条件下测定的疲劳寿命依次下降。只有在相同条件下测定的结果才能相互比较。

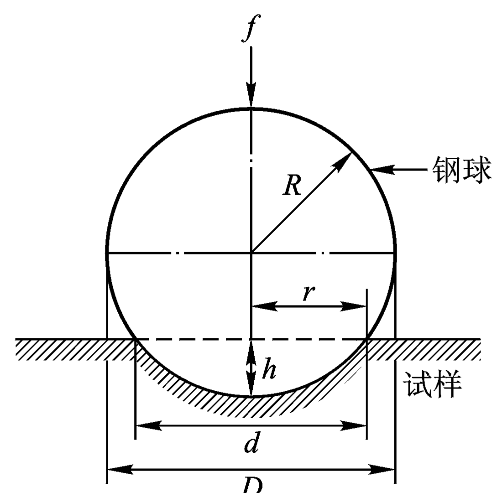


图 9 - 7　布氏硬度试验示意图

硬度　硬度是材料抵抗机械压力的一项指标。硬度试验方法很多，计算公式也有所不同。图 9 - 7 所示为通过平稳加压将

钢球压入试样测试硬度的方法。测试的硬度称为布氏硬度，单位为 Pa，计算公式为

$$H_{B}=\frac{f}{\pi Dh}=\frac{2f}{\pi D\ [D-(D^{2}-d^{2})^{1/2}]} \tag{9 - 19}$$

第二节　聚合物的塑性与屈服

9.2.1　屈服现象

1. 应力 - 应变曲线

高分子材料的力学性能可由其应力 - 应变关系得到反映。在一定条件下，处于玻璃态和结晶态的高分子材料的典型的应力 - 应变曲线如图 9 - 8 所示。整条曲线以 Y 点为界可分为两个部分。Y 点以前是弹性部分，应力除去后，材料可恢复原样，不产生永久形变，其直线部分的斜率即为材料的弹性模量。应力超过 Y 点对应的 σ_Y 以后，材料呈现塑性行为。此时除去应力，材料形状不再复原，留有永久形变。这时我们说材料屈服了。Y 点称为屈服点，对应的应力称为屈服应力或屈服强度。屈服点之后，习用应力可有所下降，表现出在较小的负荷下即可产生形变，称为应变软化。然后在习用应力几乎不变的情况下应变有很大程度的增加，这种现象称为冷拉。最后应力又随应变迅速增加 应变硬化)

试样的形状变化在不同阶段具有不同的情况(图 9 - 8)
匀变化，形变很小而应力增加很快。到达屈服点时，试样截面变得不均匀，出现一个或数个细颈。此后细颈的发展有两种情况，如果细颈不断变细变弱，最后试样在该处断裂，不出现冷拉现象；如果细颈到一定程度出现应变硬化而使其截面维持不变，这时由未成颈部分过渡到细颈部分的肩部将随拉伸不断转化为细颈，使得细颈部分的长度不断增加而未成颈部分的长度不断减少，样品产生冷拉，直到整个试样全部发展成细颈后，试样又将被均匀拉伸，应力再次迅速增大，最后造成断裂。

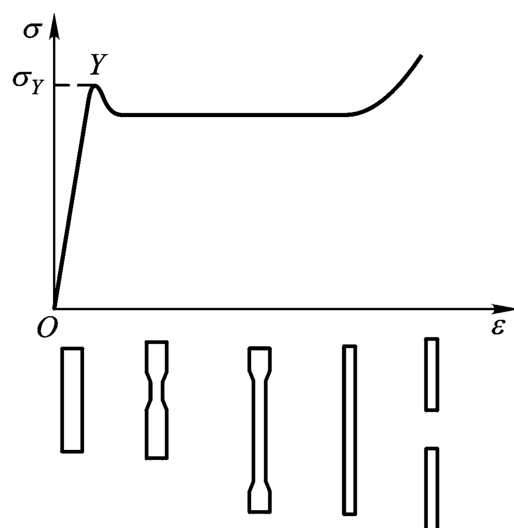


图 9 - 8　应力 - 应变曲线与试样形变

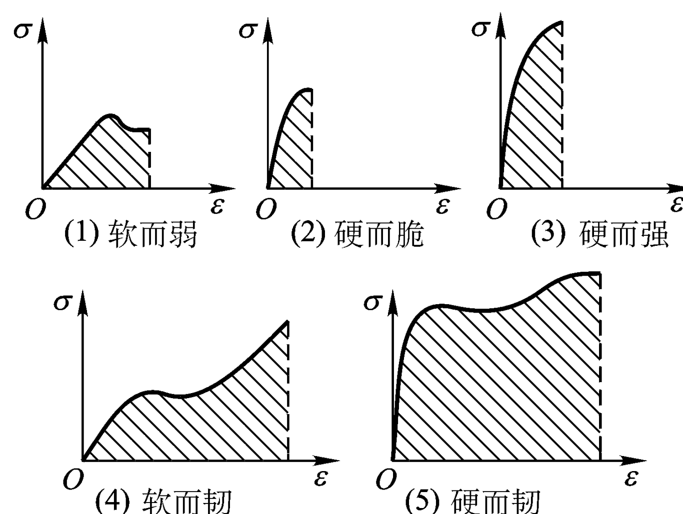


图 9 - 9　五种类型的应力 - 应变曲线

聚合物的弹性模量体现了它的刚性，而其断裂伸长率或断裂应变体现了它的韧性。高分子材料种类繁多，它们的应力 - 应变曲线，呈现出复杂的情况，并不一定像图 9 - 8 那样各阶段

出现明显的分界。拉伸曲线同材料的力学性能有关，根据材料的拉伸行为可大致分为五种类型。它们是：①软而弱；②硬而脆；③硬而强；④软而韧；⑤硬而韧。图 9 - 9 为各类材料的应力 - 应变曲线。

2. 屈服判据

材料的屈服行为既取决于材料本身的性质又同受力环境有关。是否出现屈服可从应力 - 应变曲线是否出现极大值来做出判断。在深入讨论屈服与塑性时，由于形变很大，试样的截面积缩小很多，采用真应力更能体现材料受力的大小。假定拉伸时材料的体积不变，则拉伸比为 λ 时试样的截面积 A 同原始面积 A_0 有如下关系：

$$A = \frac{A_0}{\lambda} = \frac{A_0}{1+\varepsilon}$$

真应力为

$$t = \frac{f}{A} = (1+\varepsilon)\sigma \tag{9 - 20}$$

可由上式根据荷重 - 伸长曲线绘制出真应力 - 应变曲线(图 9 - 10) σ出现极大值，因此

$$\left(\frac{d\sigma}{d\varepsilon}\right)_Y = \frac{d}{d\varepsilon}\left(\frac{1}{1+\varepsilon}\right)_Y = 0$$

解得真应力 - 应变曲线在屈服点的切线斜率为

$$\left(\frac{dt}{d\varepsilon}\right)_Y = \frac{t_Y}{1+\varepsilon_Y} = \frac{t_Y}{\lambda_Y} \tag{9 - 21}$$

这就是说，切线在 ε 轴的截距为 −1。过横坐标上 ε = −1 或 λ = 0 的一点向真应力 - 应变曲线做切线，切点便是屈服点。这种图解法称为 Considére 作图法，可以作为材料屈服与冷拉的判据。高分子材料的真应力 - 应变曲线可归纳为三种类型，如图 9 - 11 所示。第一种情况曲线上凹 $dt/d\lambda$ 恒大于 t/λ，由 λ = 0 点出发不可能向曲线做切线，这类材料在断裂前随应力的增加而均匀地伸长，不能屈服成颈。第二种情况曲线上有一个点满足 $dt/d\lambda = t/\lambda$，材料在该点屈服成颈，此后细颈逐渐变细直至断裂，不产生冷拉。第三种情况曲线上有两个点满足 $dt/d\lambda = t/\lambda$，这时材料既能屈服成颈又能冷拉。在 D 点材料成颈，随后应力下降到 E 点，试样被冷拉，最后拉伸形变沿曲线的陡峭部分发展，直到断裂。

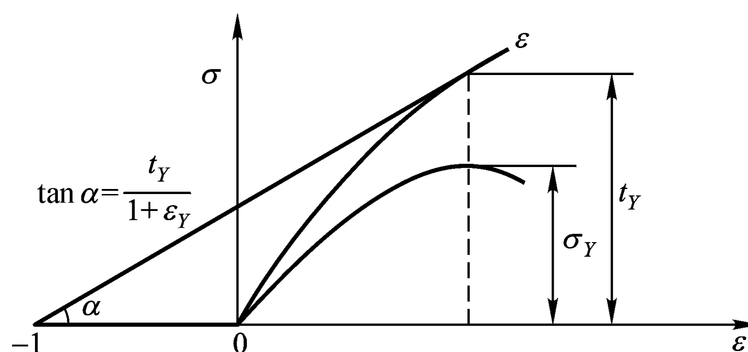


图 9 - 10　真应力 - 应变曲线与屈服点

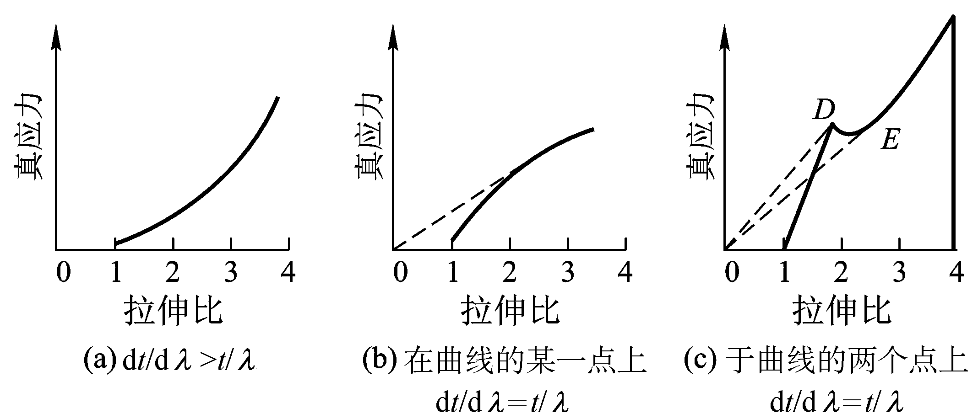


图 9 - 11　聚合物真应力 - 应变曲线的三种类型

材料的屈服行为同受力状态有关。在应用中材料可能并不受到单一的作用力，应力的一般性描述是由三个方向上的正应力和三个面的切应力等六个应力分量组成。各种受力状态对应于不同的应力分量组合，在屈服点它将达到某一临界值。理论上讲，能够找到一种含有各应力分量的函数，使之在屈服点为一常数。这一函数称为屈服判据。通过屈服判据可以建立不同受力条件下材料的屈服点之间的联系。

将聚合物材料单向拉伸至屈服点，常可看到试样上出现与拉伸方向成大约 45°角的剪切滑移变形带，或者在材料内部形成与拉伸方向倾斜一定角度的剪切带
二向色性观察。说明在材料屈服过程中剪切应力分量起重要作用。

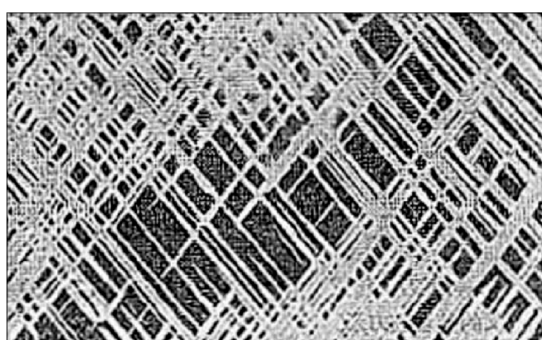


图 9 - 12　聚对苯二甲酸乙二酯的剪切带

较简明的屈服判据是 Trasca 针对金属材料提出的。在受力状态下，在材料的不同方向的平面上有不同的剪切应力，Trasca 判据指出剪切作用最大的方向上的切应力达到某一临界值时出现屈服，即

$$\sigma_S = \sigma_{SY} = \text{常数} \tag{9 - 22}$$

常数的数值只同材料本身的性质有关，同受力状态无关。让我们以单向拉伸为例来说明聚合物材料的屈服行为。考虑一横截面积为 A_0 的试样，受到拉伸力为 f 的作用时，截面的应力 $\sigma_0 = f/A_0$。如图 9 - 13 所示，同横截面夹角为 α 的一个截面的应力可分解为该截面的法向应力和剪切应力两个分量。倾斜截面的面积 $A_\alpha = A_0/\cos\alpha$，法向应力 $\sigma_{\alpha N}$ 和剪切应力 $\sigma_{\alpha S}$ 分别为

$$\sigma_{\alpha N} = f\cos\alpha/A_\alpha = \sigma_0\cos^2\alpha;$$

$$\sigma_{\alpha S} = f\sin\alpha/A_\alpha = \frac{\sigma_0}{2}\sin 2\alpha \tag{9 - 23}$$

可见 $\sigma_{\alpha N}$ 在 $\alpha = 0$ 时最大，随 α 向 $\pi/2$ 增加而逐渐减少到零。$\sigma_{\alpha S}$ 在 α 为 0 和 $\pi/2$ 时为零，在 α 为

$\pi/4$ 时最大。按照 Trasca 屈服判据，当拉伸应力 σ_0 增加到一定程度使 $\sigma_{max,S}$ 达到材料的临界常数时，试样将发生屈服，这时 σ_0 的数值即 $\sigma_Y = 2\sigma_{max,S}/\sin 2\alpha$，而剪切带与拉伸方向的夹角为 $90° - 45°) = 45°$。考虑关于拉伸方向的对称的另一截面，最大切应力应该出现在 135°的截面上，屈服时该截面上也要产生剪切滑移变形，因而试样生成对称的细颈。因为在垂直于拉伸方向的横截面上具有最大的法向应力，如果试样的最大切应力达到临界值之前就达到了材料的拉伸强度，材料就不会发生屈服，而是在垂直于拉伸方向上发生断裂。

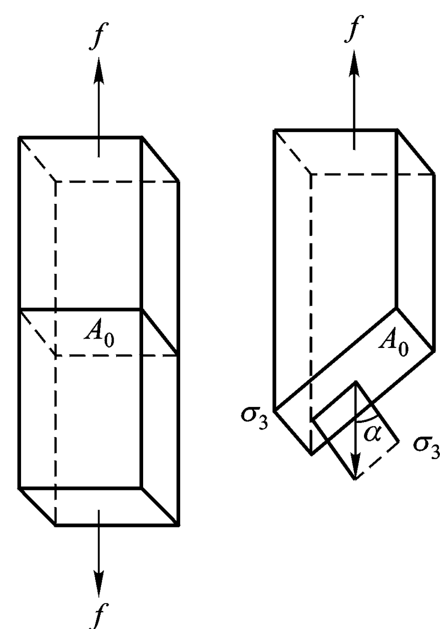


图 9 - 13 单轴拉伸应力分析示意图

如果材料受到多方面的作用力，那么试样的参考截面上的切应力是各分力的切应力分量的总和，它是各分力及其与截面夹角的函数。在截面与参考方向具有某一特定的倾斜角度时，由各种分力所确定的总的切应力的数值最大，它达到临界点 σ_{SY} 时材料的就发生屈服，由此即确定了各分力在屈服点时的关系。这种情况下截面的倾斜角不一定是 45°，同试样的受力状态有关。实际上，即使是单向拉伸或压缩试验，剪切带的倾斜角也很少恰为 45°，其原因一般认为是材料形变时的体积变化 $\nu < 0.5)$

屈服判据不限于 Trasca 判据一种，不同作者曾提出了不同的屈服判据形式。一种比较有用的是 Coulomb 判据，它是根据土壤的屈服行为提出来的。Coulomb 认为材料的屈服不但同切应力有关，还同屈服面受到的正压力 σ_N 有关，屈服判据可表示为

$$\sigma_S - \mu\sigma_N = C \tag{9 - 24}$$

这里 C 为一同材料有关的常数。实验表明，对于高分子材料，Coulomb 判据较 Trasca 判据更合适。这时屈服形变的方向同常数 μ 的大小有关。对于单向压缩实验，可以导出虽然最大剪切力出现在 45°倾角的方向上，但屈服形变面的法线方向与压缩方向的夹角为 $\pi + \arctan \mu)$ 为屈服形变要发生在 $\sigma_S - \mu\sigma_N)$ σ_S 单独决定。

图 9 - 14 所示为聚甲基丙烯酸甲酯平板同时受到压缩力 f_1 和拉伸力 f_2 作用时的屈服试验。由此测得的在试样屈服或断裂时的真应力 t_1 和习用应力 σ_2 的相互关系由图 9 - 15 给出。可见在拉伸力 σ_2 的作用下，材料竖直方向上的压缩屈服强度随 σ_2 线性变化。由此表明，材料在复杂的受力状态下使用时，只凭简单的受力试验来推断它的抗破坏能力是不充分的。只有应用屈服判据综合考虑材料受到的各种作用力才能做出合适的评价。

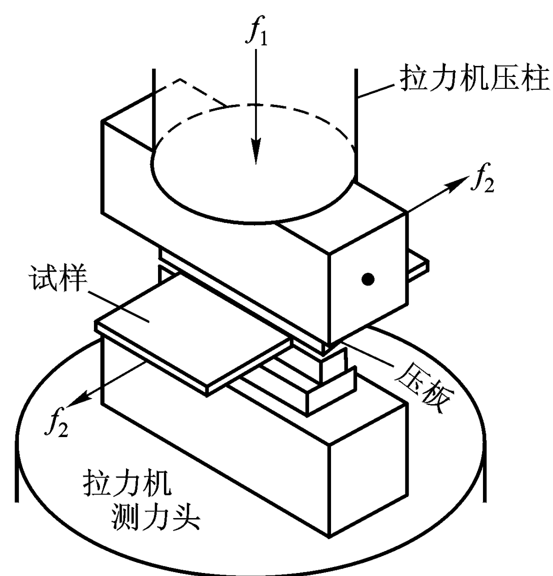


图 9 - 14 平板试样在双向力作用下的力学实验

由材料力学分析可知上述实验的最大剪切应力为 $(t_1 - t_2)$ 2，因此 Trasca 判据推论屈服时满足 $t_1 - t_2)$ Coulomb 判据要考虑屈服形变面的正压力的影响。预期 $t_1 - Kt_2)$ 9 - 15 中的 σ_2 换算成真应力 t_2，得到屈服点的 t_1 与 t_2 关系的直线斜率 K 为 1.365 而不为 1，表

明 Coulomb 判据更符合实际。将 t_1 与 t_2 分解为屈服平面上的切应力 σ_S 和法向应力 σ_N，结果表明两者之间满足 Coulomb 预期的线性关系

$$\sigma_S - 0.158\sigma_N = 4.74 \times 10^7$$

3. 屈服降

高分子材料在屈服过程中最突出的变化之一是应力 - 应变关系的改变。一过屈服点，荷重 - 伸长曲线出现荷重下降，真应力 - 应变曲线也出现应力下降或曲线斜率的改变。这种现象称为屈服降或负荷降。关于屈服降的起因问题的研究表明至少可涉及以下三个方面作用：①热效应：材料在形变过程中要产生热，如果产生的热量不能及时排除，试样细颈局部或整个试样的温度将有所升高，分子运动的能量增加。结果造成应变软化，以至于在较低的应力下即可发生形变，引起负荷的相对下降。②几何因素：对试样在准静态条件下拉伸使热量及时散失掉，或者在材料屈服后进行阶段拉伸——把试样放置一定时间后再行拉伸时，仍发现有屈服降现象。为此有人提出了几何效应机理。考虑到试样成颈过程中其截面积要发生不均匀变化，各部分的应力也是不一样的。细颈部分的应力最大，但由于取向所造成的强度增加使之能够承受得住拉伸负荷。就是说，应变硬化作用限制了细颈部形变的进一步发展。未成颈部分的应力较低，处于屈服的临界状态，进一步拉伸，它就要屈服。细颈与未成颈部分衔接的肩部应力居中，虽然也有应变硬化效应，但其硬化程度不足以补偿因横截面减少造成的应力增加。结果在拉伸过程中，肩部不断转化为硬化程度较高的细颈，未成颈部分不断转化为肩部。因此在细颈形成时，这种几何因素将造成应变软化，负荷下降。③本征屈服降：认为负荷降是材料屈服时的固有特征。依据是塑料在压缩屈服时仍有屈服降现象，而压缩将导致横截面积增加。至于本征屈服降的力学机理的研究尚有待于深入。

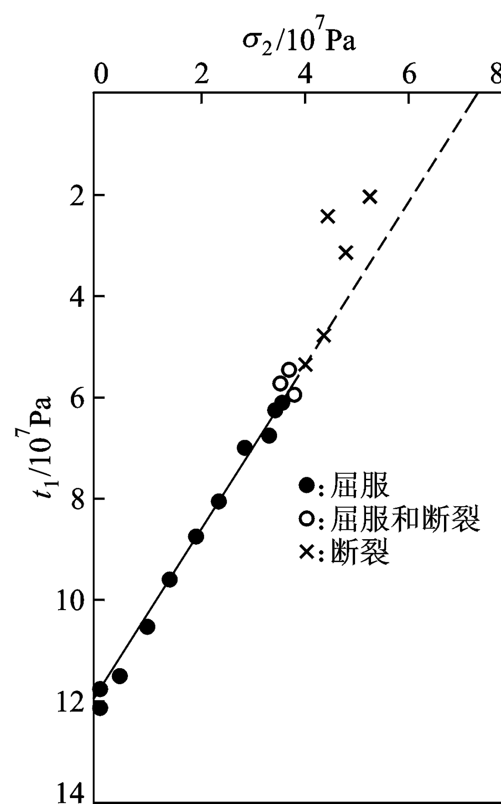


图 9 - 15 压缩屈服应力 t_1（真应力）

应力 σ_2（习用应力）

●：延性屈服，

×：脆性断裂，

○：试验中延性屈服一经出现，立即发生断裂

9.2.2 拉伸过程中材料结构的变化

无论是结晶聚合物还是玻璃态聚合物，在一定条件下都能进行冷拉。在拉伸过程中聚合物的聚集态结构因试样的原始结构不同而发生相应的变化。

1. 非晶态聚合物

非晶态聚合物在略低于玻璃化温度时最易进行冷拉，产生高达百分之几百的大形变。如果这时停止拉伸，则产生的形变能够保持住。如果除去外力后将聚合物试样加热到 T_g 以上时，冷拉产生的大形变可自动回复。这说明玻璃态聚合物的冷拉形变本质上与高弹态的大形态的结构变化一样，属于链段运动引起的高弹形变。拉伸过程中，蜷曲的高分子链通过链段运动在拉伸方向上伸展。由于温度在 T_g 以下，链段的自发运动处于冻结状态，所以冷拉造成的高弹形变不能回复。为了同橡胶的高弹形变相区别，把冷拉产生的高弹形变称为受迫高弹形变。同橡胶的有限伸张性一样，受迫高弹形变也要受到有效缠结网络和交联网络的限制。在分子网链充

分伸展后继续拉伸，应力将明显上升，直至发生断裂。

玻璃态的链段运动本来处于冻结状态，要在外力作用下链段运动才得以实现。这可以理解为应力的作用增加了分子运动速度或者说缩短了松弛时间。研究表明，松弛时间与应力的关系可表示为

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{\Delta E - A\sigma}{RT} \tag{9 - 25}$$

式中 ΔE 是链段运动的活化能，A 为同材料结构有关的特征常数，σ 为应力。随着 σ 的增大，松弛时间逐渐缩短，当 σ 增加到 σ_Y 时，链段运动的松弛时间缩短到可与拉伸速度相匹配的数值，聚合物出现受迫高弹形变。根据 τ 同温度的关系，升高温度可望在较小的 σ_Y 值时产生冷拉，而降低温度则导致 σ_Y 增大。温度太低，可能使拉伸力在达到材料的抗张强度时仍未达到 σ_Y 值，这时材料不能产生冷拉，发生脆性断裂。

2. 晶态聚合物

晶态聚合物一般都包含有晶区和非晶区两部分，材料的形变是由晶区和非晶区的形变共同贡献的。非晶部分在结晶的限制下发生高弹形变，而结晶部分的结构变化比较复杂。材料形变时，整个球晶可能发生变形而成为椭球。由于球晶比非晶的模量高，结果球晶的变形率一般小于整个试样的变形率。如聚 1 - 丁烯试样在拉伸 50％时球晶伸长为 44％，拉伸到 400％的聚酰胺 - 66，其中 50 μm 的球晶只伸长 180％，横向收缩为 40％。

拉伸时，球晶之间可产生滑移，片晶之间也可产生滑移。在较低的温度下前者比较容易实现，但随着温度的升高，两者之间的难易程度的差别减小。与材料的形变相适应，片晶要发生分子链的倾斜、沿分子方向的滑移和转动，甚至把折叠链拉直形成微丝结构。其中沿着分子轴向伴有结晶偏转的片晶滑移可允许达到 100％甚至更多的应变，由于这种倾斜使得片晶变薄变长。图 9 - 16 示意了这种变化。

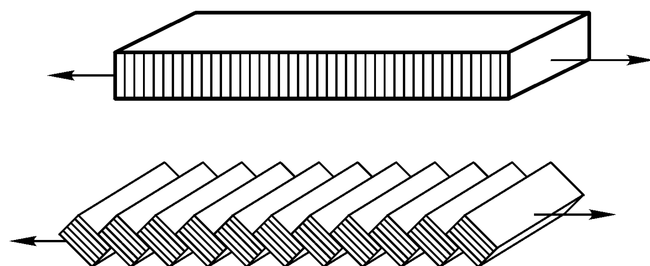


图 9 - 16 片晶由于沿分子轴的滑移而伸长变薄

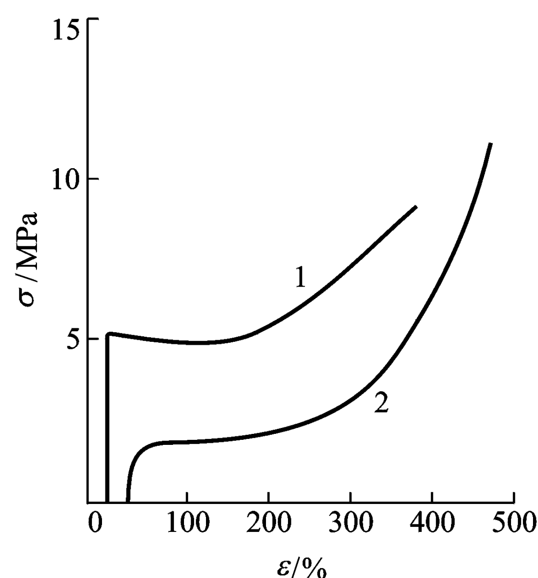
结晶聚合物的冷拉同玻璃态非晶聚合物一样，仍然不是整个分子链之间的相对运动。在较高温度下形变可以回复，使试样还原到未拉伸状态。比较结晶与非晶聚合物的冷拉行为，两者有许多相似之处。它们都经历着普弹性形变、屈服成颈、发展大形变等过程，温度升高时它们的大形变都能回复。另一方面，结晶与非晶聚合物的冷拉又存在一定差别。非晶聚合物的冷拉温度范围在其脆化温度与玻璃化温度之间，在 T_g 以上使形变回复，而结晶聚合物的冷拉一般要在玻璃化温度与熔点之间进行，在 T_m 以上使形变回复。从结构变化上看，非晶聚合物仅发生简单的链段取向，而结晶聚合物则要发生晶粒取向、晶面滑移、晶体变形与破坏，以及再结晶等复杂的相态变化。

3. 多相体系的塑 - 橡转变

由玻璃态的塑料与高弹态的橡胶共混而成的聚合物多相体系，其力学性能与相态结构有关，某些嵌段共聚物及其与相应的均聚物形成的多相材料有时表现出一种特殊的力学行为——应变诱发塑料 - 橡胶转变。譬如苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯三嵌段共聚物

胶相的比例为 1/ 1 左右时，室温下材料表现出塑料的性能。图 9 - 17 是这种材料的拉伸曲线。

在第一次拉伸时，伸长率约在5%处材料屈服成颈，随后细颈部分不断扩展，直到拉伸率约为200%时，材料完成向细颈的转变。此后的形变是细颈变细，应力随之升高。这与塑料的冷拉行为一致，但如果撤去外力，这种大形变却能迅速地基本回复，而不是像通常的冷拉那样需要升高温度。如果应变回复后紧接着进行第二次拉伸，则发现大形变所需要的外力要比第一次小得多，并且试样的截面均匀地收缩，不再出现成颈现象。就是说，因为拉伸使材料转化成了橡胶的力学性能，即应变诱发了塑料向橡胶的转变。



1：第一次拉伸；

2：第二次拉伸

图9-17　SBS嵌段共聚物的拉伸行为

发生这种塑-橡转变的根源在于拉伸过程中材料的相态结构发生了变化。电子显微镜观察表明，SBS试样未拉伸时聚苯乙烯相和聚丁二烯相均为连续相，呈片层状相互交叠。因此在拉伸时表现出塑料的弹性形变与屈服成颈行为。拉伸至80%的试样，塑料相发生歪斜、曲折和部分碎裂，拉伸至500%时，塑料相已完全碎裂成分散于橡胶连续相的微区。因为拉伸温度在橡胶相的玻璃化温度以上，所以材料表现出橡胶的高弹性能，塑料微相的存在起物理交联作用，阻止了永久形变的发生。如果拉伸并回复后的试样在较高温度下做短时间处理或者在室温下放置较长时间，可以看到塑料的连续相态结构又能得以重新建立，这时材料可重新表现出塑料的特性。

9.2.3　屈服行为的影响因素

1. 温度与应变速率

温度对聚合物材料屈服行为的影响有两方面的含义，一个是在什么样的温度条件下能够发生屈服，另一个是在材料能发生屈服的温度范围内，温度与屈服强度的关系。这里讨论后一个问题。材料发生屈服及随后的冷拉要求分子链段的运动速率与材料的宏观应变速率相适应。升高温度显然有利于分子运动，因而有利于屈服的发生。从方程
到一定松弛时间时所需要的应力比温度低时来得小，预示着随着温度的升高，材料的屈服强度σ_Y下降。按照时温等效原理，增加应变速率即缩短应变时间与降低温度有同样的效果，因此屈服应力当随应变速率的增加而升高。材料屈服成颈后进行冷拉的拉伸应力σ_D通常略低于其屈服应力σ_Y，从分子运动的观点考虑，σ_D与σ_Y应具有相似的温度与应变速率依赖性。

图9-18和图9-19分别是聚甲基丙烯酸甲酯试样在不同应变速率下的σ_Y和σ_D随温度的变化。可以看到，在一定应变速率下σ_Y和σ_D随温度升高而呈线性下降，这些直线外推到σ_Y（或σ_D）　110℃左右，接近于聚甲基丙烯酸甲酯的玻璃化温度。在温度相同时，高应变速率下的σ_Y与σ_D值总是高于低应变速率下的相应数值，这种差别随温度的降低而增加。

根据图9-18和图9-19的实验数据所确定的直线组，在相同的应力σ_Y或σ_D下可确定一组应变速率与温度的对应数据。以应变速率对温度的倒数作图，结果示于图9-20中。表明屈服与冷拉过程可由简单的活化过程描述，其活化能的大小
来说，这些活化能的数值是相当高的，一般解释为在屈服与拉伸过程中包括有分子间的协同运

动的缘故。

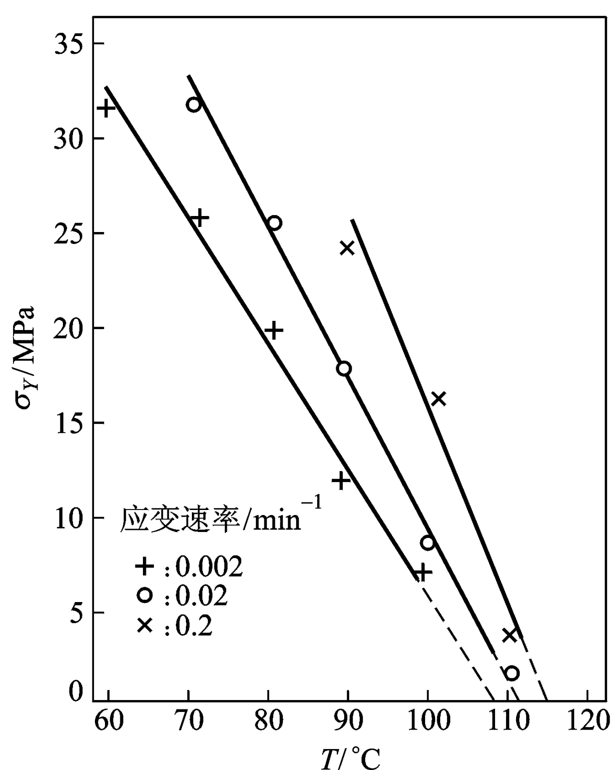


图 9 - 18　在不同应变速率下聚甲基丙烯酸甲酯的屈服应力随温度的变化

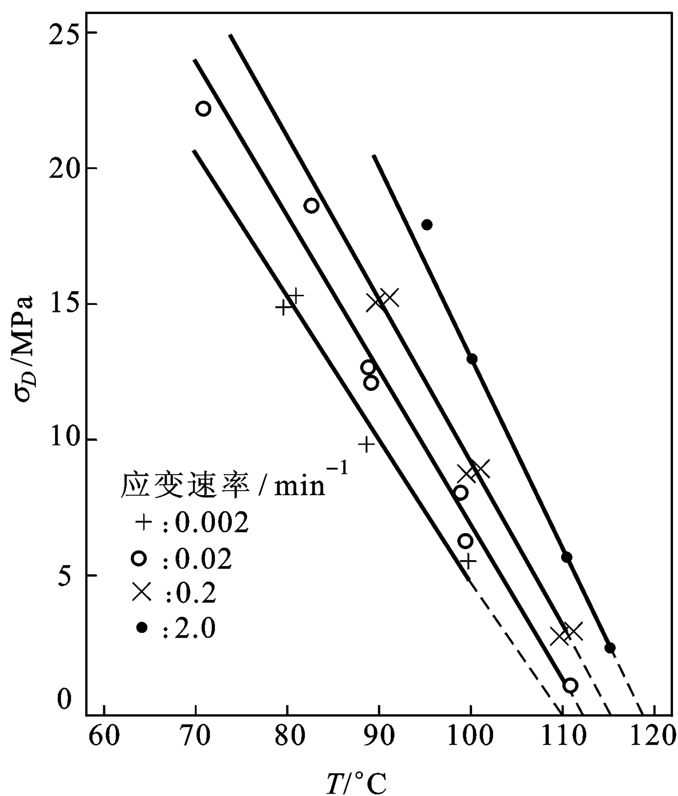
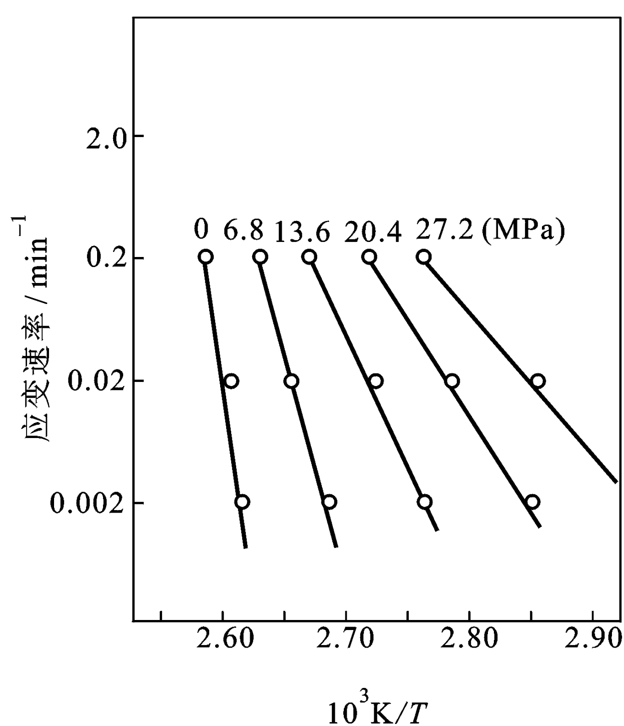


图 9 - 19　聚甲基丙烯酸甲酯在不同应变速率下的拉伸应力随温度的变化



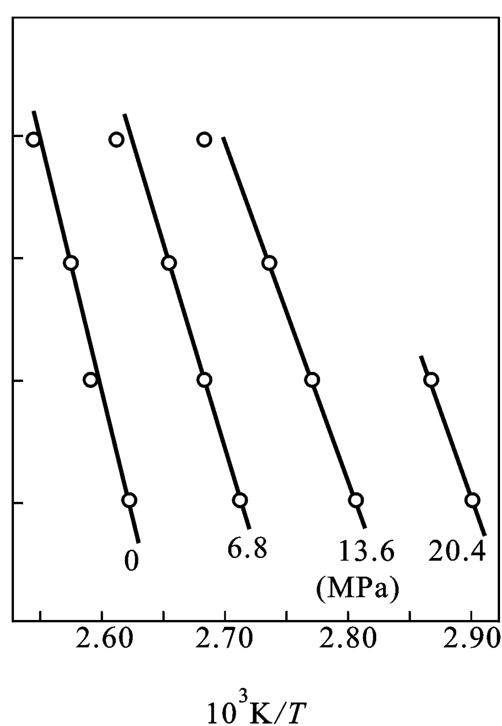


图 9 - 20　不同的 σ_Y (a)　σ_D (b)

甲酯的应变速率对温度倒数作图

2. 取向

取向高分子呈现力学各向异性。上节已指出，对于单轴取向的聚合物，要由五个参数描述

材料的弹性力学行为。表 9 - 5 列出了五种聚合物在不同的取向程度(Δn 不同)
弹性参数数据。表 9 - 6 比较了高度取向纤维与未取向纤维试样的弹性柔量。这些结果表明，取向程度增加将使纤维轴向的柔量 s_{33} 减小　　　s_{33} 要比未取向的各向同性试样的柔量小得多。对于横向柔量 s_{11}，尼龙和聚对苯二甲酸乙二酯随取向度增加而有较小的升高，聚丙烯和高密度聚乙烯基本不变，而低密度聚乙烯则有较大的下降。在各种取向情况下，聚合物的 s_{33} 恒小于 s_{11}。对于剪切柔量 s_{44}，除了低密度聚乙烯在高度取向时比未取向纤维有较大的增加外，其他聚合物只有较小的改变。

表 9 - 5　取向纤维的弹性柔量(柔量单位:10^{-10} Pa^{-1})

材　　料	双折射(Δn)	s_{11}	s_{12}	s_{33}	s_{13}	s_{44}	ν_{31}	ν_{12}
低密度聚乙烯膜		22	－15	14	－7	680	0.50	0.68
低密度聚乙烯 1	0.0361	40±4	－25±4	20±4	－11±2	878±56	0.55±0.08	0.61±0.20
低密度聚乙烯 2	0.0438	30±3	－22±3	12±1	－7±1	917±150	0.58±0.08	0.73±0.20
高密度聚乙烯 1	0.0464	24±2	－12±1	11±1	－5.1±0.7	34±1	0.46±0.15	0.52±0.08
高密度聚乙烯 2	0.0594	15±1	－16±2	2.3±0.3	－0.77±0.3	17±2	0.33±0.12	1.1±0.14
聚丙烯 1	0.0220	19±1	－13±2	6.7±0.3	－2.8±1.0	18±1.5	0.42±0.16	0.68±0.18
聚丙烯 2	0.0352	12±2	－17±2	1.6±0.04	－0.73±0.3	10±2	0.47±0.17	1.5±0.3
聚对苯二甲酸乙二酯 1	0.153	8.9±0.8	－3.9±0.7	1.1±0.1	－0.47±0.05	14±0.5	0.43±0.06	0.44±0.09
聚对苯二甲酸乙二酯 2	0.187	16±2	－5.8±0.7	0.71±0.04	－0.31±0.03	14±0.2	0.44±0.07	0.37±0.06
尼龙	0.057	7.3±0.7	－1.9±0.4	2.4±0.3	－1.1±0.15	15±1	0.48±0.05	0.26±0.08

表 9 - 6　高取向和未取向纤维试样弹性柔量的比较(柔量单位:10^{-10} Pa^{-1})

材　　料	高　取　向			未　取　向	
	s_{11}	s_{33}	s_{44}	$s_{11}=s_{33}$	s_{44}
低密度聚乙烯	30	12	917	81	238
高密度聚乙烯	15	2.3	17	17	26
聚丙烯	12	1.6	10	14	27
聚对苯二甲酸乙二酯	16	0.71	14	4.4	11
尼龙	7.3	2.4	15	4.8	12

由于力学各向异性，使得取向高分子材料的屈服行为不但依赖于外力作用方式，而且同受力方向有关，材料在不同方向上表现出不同的屈服强度。图 9 - 21 为经过拉伸取向后的聚对苯二甲酸乙二酯薄片在不同方向上进一步做拉伸试验得到的应力 - 应变曲线。可以看到，随着拉伸试验的方向与取向方向的夹角 θ 的增加，屈服应力显著下降，同拉伸柔量的上升即杨氏模量的下降趋势一致，曲线的形状也因 θ 的不同而出现差别。

图 9 - 22 是由取向的聚对苯二甲酸乙二酯的简单剪切试验测定的剪切屈服应力与剪切方向同取向方向的夹角　的关系。在　为 0°，90°和 180°时屈服应力出现极小值，在　为 45°和 135°时出现极大值。值得注意的是，　为 45°和 135°时的两个屈服应力极值并不相等，后者要高于前者。在应力 - 应变曲线上发现，　为 45°的曲线有一个明显的屈服降，而　为 135°时则没有

屈服降现象。这种行为可由图 9 - 23 所示的取向单位的受力情况分析得到解释：在小形变下，外加切应力可分解为彼此垂直的压缩应力与拉伸应力，分别与剪切力成 45°和 135°角。 为 45°时，试样的取向方向与压缩应力分量平行，与拉伸应力分量垂直，应力作用趋于使取向分子链回缩，因此屈服应力较低。屈服时分子链由于塑性形变而解取向使应变软化，可观察到一个明显的屈服降。当 为 135°时，分子链的平均取向方向与拉伸应力分量平行，已经取向的分子链在剪切形变中要进一步受到拉伸，因而有较高的屈服强度，分子链由于塑性形变而进一步取向使应变硬化，看不到明显的屈服降。

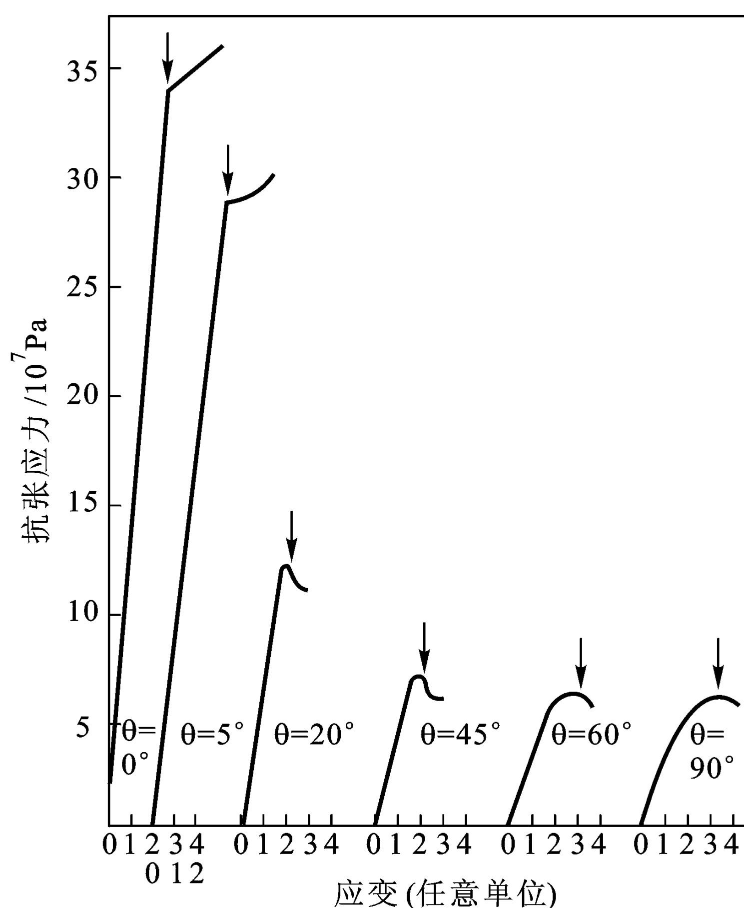


图 9 - 21 拉伸过的聚对苯二甲酸乙二酯薄片在不同方向上进一步做拉伸试验时的应力 - 应变曲线

(θ为试验时的拉伸方向与起始拉伸方向间的夹角，屈服点位置以箭头标记之)

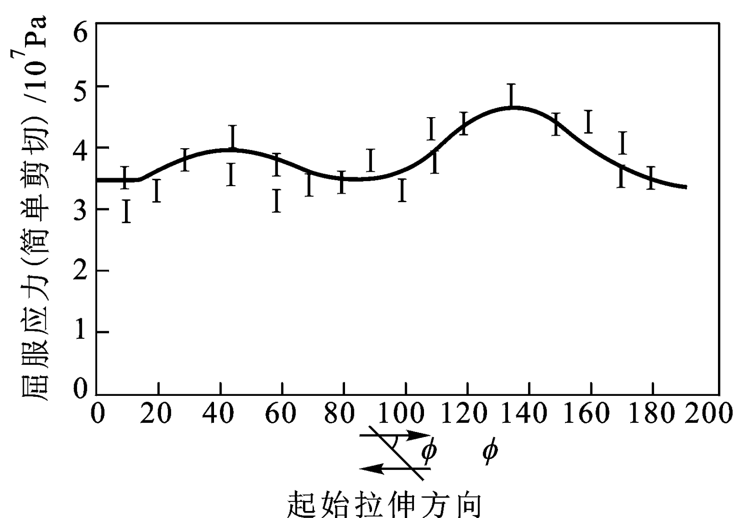


图 9 - 22 拉伸过的聚对苯二甲酸乙二酯薄片于简单切变试验时的屈服应力对 作图

3. 流体静压力

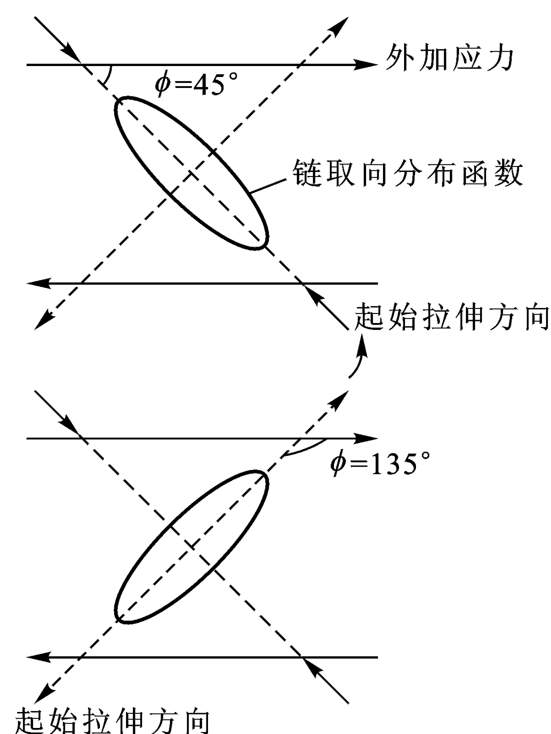


图 9 - 23　简单剪切作用的应力分析

聚合物材料的屈服行为对流体静压力十分敏感。研究表明，随着流体静压力的增大，聚合物的弹性模量和屈服强度有很大的增加，同时应力 - 应变曲线的形状也因流体静压力的不同发生变化。一些常压下能冷拉的聚合物如聚碳酸酯、聚乙烯、聚丙烯等，增加压力会阻止冷拉的发生。图 9 - 24 是聚丙烯试样在不同的流体静压力下的拉伸曲线。可以看到，压力增大不但使弹性模量和 σ_Y 迅速上升，而且使断裂伸长率明显下降，常压下 约 0.1 MPa)
200%，而在 689 MPa 压力下的断裂伸长率只有 24%。图 9 - 25 是试样的断裂情况，常压下细颈可充分发展，在 276 MPa 压力下，屈服后细颈边发展边收缩，未及得到充分发展即告断裂，在 689 MPa 的压力下，细颈尚未完全形成就断裂了。一般认为这种情况是流体静压力使链段运动能力下降造成的。

压力并非总是使材料的韧性变差。在常压到 600 MPa 的范围内对聚苯乙烯的拉伸试验发现加压可使其由脆性转变为韧性。在常压到 300 MPa 的压力下聚苯乙烯拉伸时不屈服，发生脆性断裂。但是在 300 MPa 以上拉伸时，聚苯乙烯变得具有塑性，能够成颈且生成形变带，其屈服应力在材料的塑性范围内随流体静压力力的增大而线性增加。

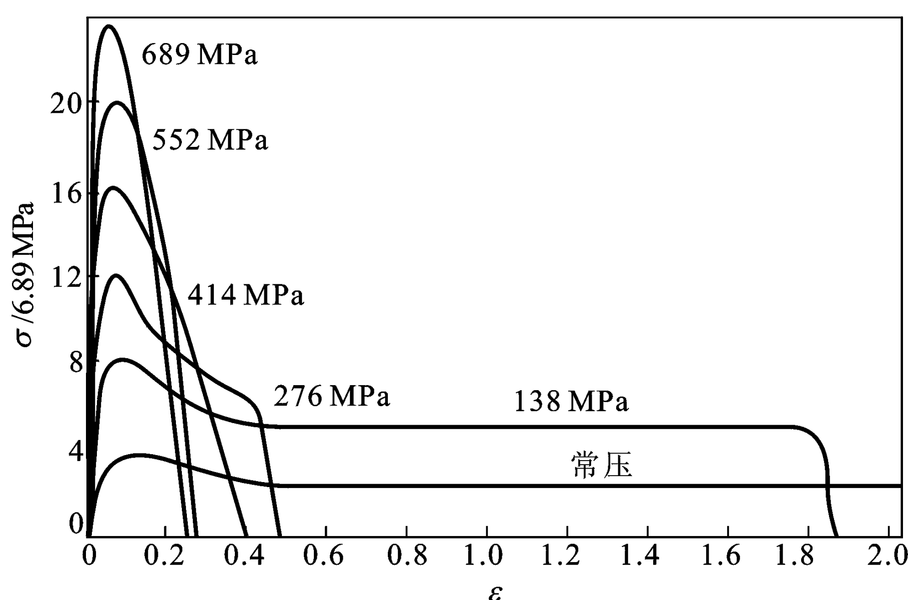


图 9 - 24　不同压力下聚丙烯的应力 - 应变曲线

4. 结晶

结晶性聚合物的力学性能与结晶度和结晶形态有关。一般来说，屈服应力、拉伸强度、模量、硬度等都随结晶度的提高而提高，断裂伸长率、抗冲击强度等则下降。图 9 - 26所示为高密度聚乙烯的屈服应力同结晶度
分布的试样均落在同一条线上，表明结晶度对屈服应力的影响更直接，σ_Y 随密度或结晶度的增大呈线性上升。

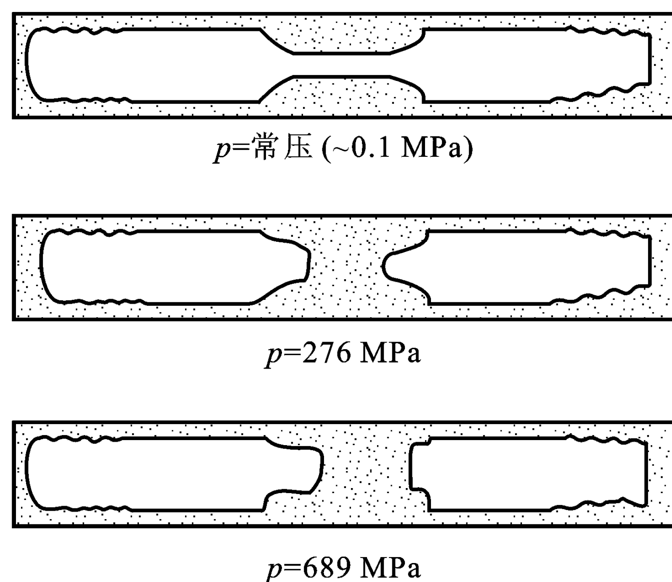


图 9 - 25　拉伸聚丙烯试样的形状变化

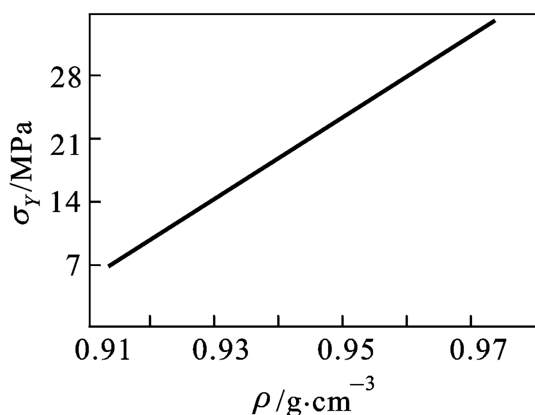


图 9 - 26　高密度聚乙烯的屈服应力与密度的关系

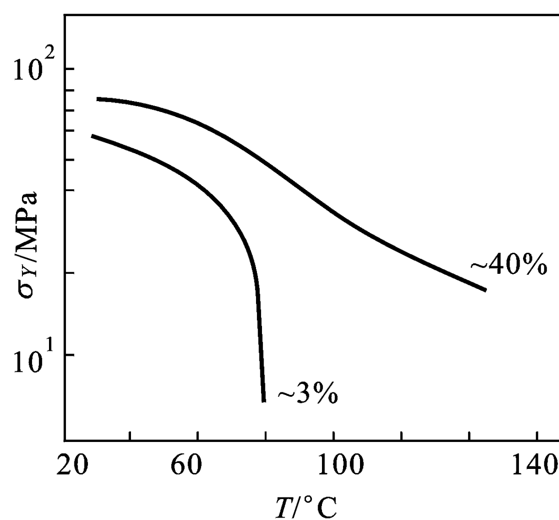


图 9 - 27　不同结晶度的聚对苯二甲酸乙二酯屈服应力的温度依赖性

结晶度不同的试样，σ_Y 对温度的依赖性也不同。图 9 - 27 是聚对苯二甲酸乙二酯的 σ_Y 与温度的关系，表明只有少量结晶　　　　　　　　　　σ_Y 在温度升高时急剧下降，而结晶度约为 40%的试样的 σ_Y 的改变相对来讲要小得多。

第三节　聚合物的强度与破坏

9.3.1　脆性断裂与韧性断裂

从应用角度来看，聚合物材料的显著优点之一是它们内在的韧性，表现为在断裂前能够吸收大量的能量。高分子材料的这一特性在所有非金属材料中是无与伦比的。但是，高分子材料的内在韧性并非总能表现出来，各种聚合物具有不同的结构特征，要在一定的温度和受力状态下方能表现出韧性，离开了这种环境就表现出脆性。如何提高和发挥聚合物材料的韧性是材料

设计与应用的一项重要课题。

材料的断裂是脆性的还是韧性的，可以从以下三个方面判别：

区分脆性和韧性的最好方法，如果材料只发生普弹性小形变，在屈服之前就发生断裂，那么这种断裂就是脆性断裂；如果材料发生屈服或发生与链段运动对应的高弹形变后才断裂，则为韧性断裂。 2 作为临界指标，一般刻痕试样的冲击强度小于这一数值时为脆性破坏，大于这一数值时为韧性破坏。但这一标准并不是绝对的，例如玻璃纤维增强的聚酯塑料，甚至在脆性破坏时也有很高的冲击强度。

破坏表面只有大尺寸起伏而小尺寸区域平滑；韧性断裂表面粗糙，在显微镜下可看到细丝结构。

同一聚合物材料表现为脆性或韧性同实验条件有关，主要是依赖于温度和应变速率。改变实验条件可以实现脆性和韧性的相互转化。图 9 - 28 所示为聚甲基丙烯酸甲酯的拉伸曲线，随着温度的升高，材料由脆性转化为韧性，图 9 - 29 是聚甲基丙烯酸甲酯试样的弯曲脆性断裂强度与拉伸屈服强度同温度的关系，表明两者都随温度升高而下降，但下降的程度不同。图 9 - 30是抗冲聚苯乙烯以不同速度拉伸时的应力 - 应变曲线，表明随着拉伸速度的增加，材料的韧性变差

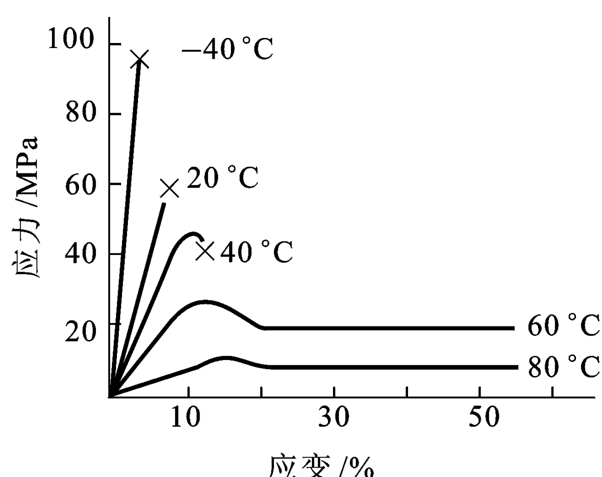


图 9 - 28　温度对聚甲基丙烯酸甲酯的应力 - 应变曲线的影响

(拉伸速度 5 mm/ min)

表 9 - 7　图 9 - 30 的拉伸实验数据

曲　线　号	拉伸速度 (2.54 cm/ min)	相对屈服强度	断裂伸长/ %
1	0.05	239	22.2
2	0.25	268	26.0
3	1.25	317	22.3
4	5.0	353	12.0
5	20.0	334	3.5

Ludwik 等人假定材料的脆性破坏和塑性流动是两个独立的变化过程，破坏应力与屈服应力

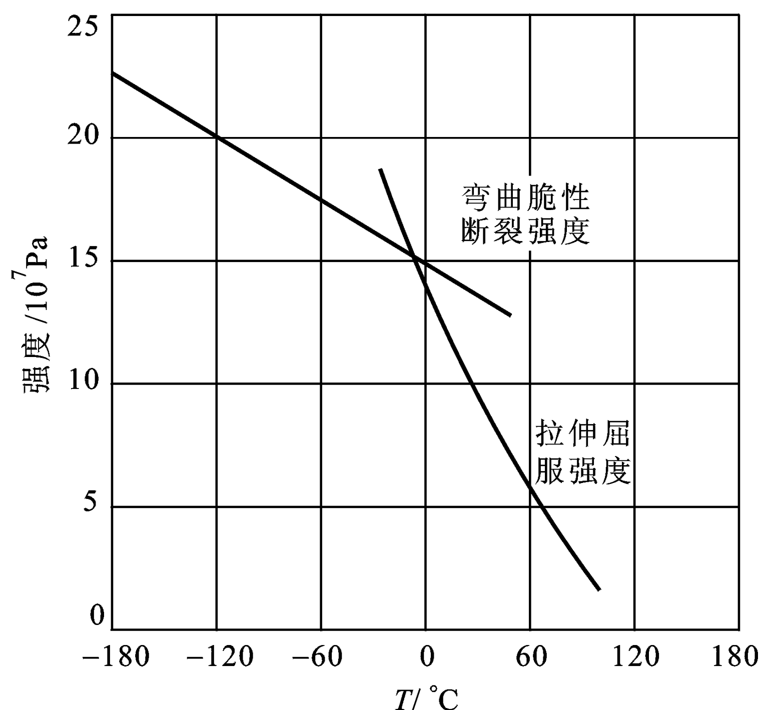


图 9 - 29 聚甲基丙烯酸甲酯的断裂与屈服强度同温度的关系

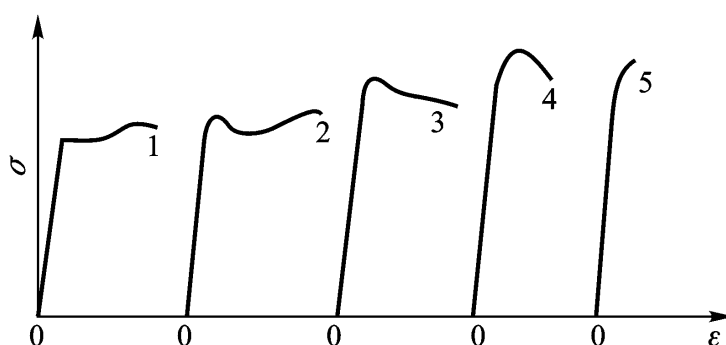


图 9 - 30 不同拉伸速度下增韧聚苯乙烯的拉伸曲线

具有不同的应变速率和温度依赖性

在一定温度下，材料的破坏应力和屈服应力都随应变速率的提高而提高，但屈服应力对应变速率更敏感，以至于在较低的应变速率下首先达到屈服应力的临界值，材料表现为韧性；而在较高的应变速率下，在达到屈服应力之前已达到破坏应力，材料表现为脆性。图 9 - 31
条曲线的交点对应的应变速率即为脆 - 韧转变的临界速率。按照时温等效原理，升高温度与降低应变速率有同样效果，因此高分子材料随着温度的升高也可实现由脆性向韧性的转变
图 9 - 31(b)] 脆化温度或脆点，以 T_b 表示。在 T_b 以下，高分子材料像普通玻璃一样一敲即碎，失去了实际应用价值。因此 T_b 是高分子塑料使用温度的下限。T_b 的数值除同材料本身有关外，显然还受应变速率的影响，增加应变速率将使 T_b 升高。

如果在试样上刻上凹槽，将增加脆性破坏的机会。一些聚合物材料在无刻痕时为韧性破坏，而刻上槽痕就可能发生脆性破坏。对深而尖的理想刻痕附近应力场分析表明，刻痕的塑性阻力使屈服应力大约上升为原来的三倍。为此建议将材料的脆性 - 韧性行为分为三类：① $\sigma_B < \sigma_Y$，材料是脆性的；② $\sigma_Y < \sigma_B < 3\sigma_Y$，在未刻痕的拉伸试验时材料是韧性的，引入刻痕时材料是脆性的；③ $\sigma_B > 3\sigma_Y$，材料无论是否有刻痕都是韧性的。

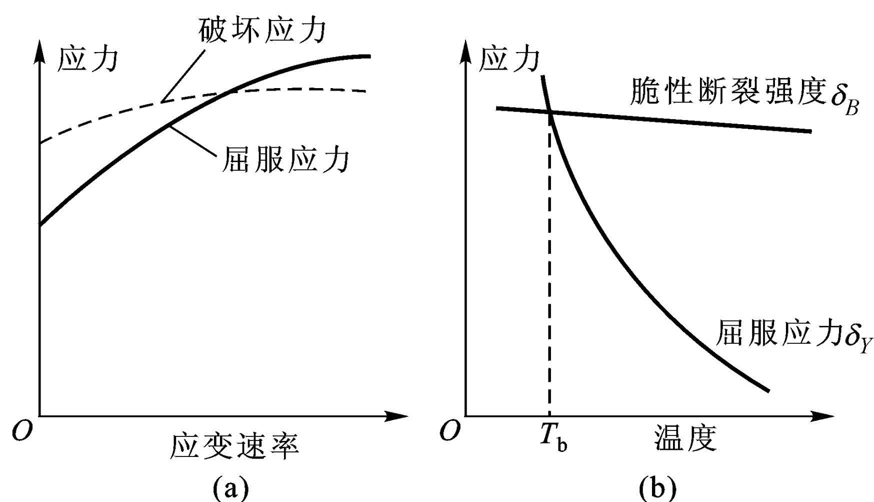
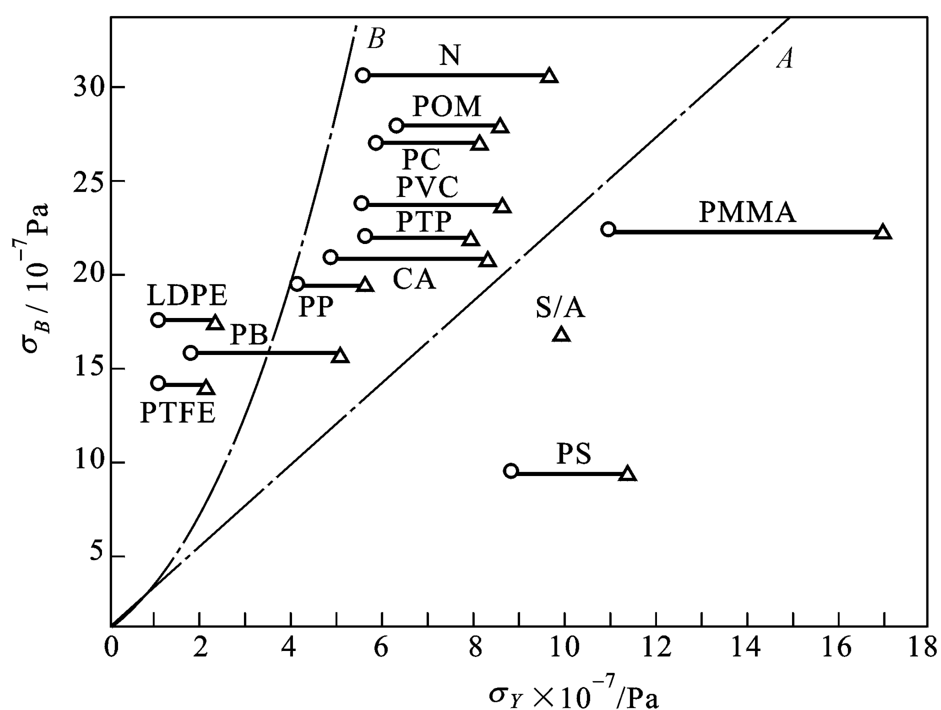


图 9 - 31　Ludwik 等关于脆性 - 韧性转变理论的图解说明

图 9 - 32 所示为 13 种聚合物材料的 $\sigma_B - \sigma_Y$ 关系。其中 σ_Y 是在每分钟 50% 的应变速率下分别在 20 ℃ − 20 ℃
轴压缩的屈服应力代替。这里选择− 20 ℃时的拉伸
高速应变 σ_B 是在− 180 ℃下以每分钟 18% 的应变速率测得弯曲强度。根据所列聚合物的性质，可绘出两条特征曲线把它们分为三个部分。位于 A 线右边的为脆性材料，位于 A 线与 B 线之间的为刻痕脆性材料，而位于 B 线左边的即使有刻痕亦为韧性材料。



线 A 右边为脆性聚合物；线 B 左边为韧性聚合物；
线 A、B 间的聚合物不刻痕为韧性，刻痕为脆性。
PMMA：聚甲基丙烯酸甲酯；PS：聚苯乙烯；S/A：苯乙烯/丙烯腈共聚物；
N：尼龙 - 66；POM：聚甲醛；PC：聚碳酸酯；PVC：聚氯乙烯；PTP：聚对苯
二甲酸乙二酯；CA：醋酸纤维素；PP：聚丙烯；LDPE：低密度聚乙烯；
PB：聚 1 - 丁烯；PTFE：聚四氟乙烯

图 9 - 32　各种聚合物在− 180 ℃下的脆性断裂强度 σ_B 对− 20 ℃
和 + 20 ℃ σ_Y 的作图

所得到的 A 线与 B 线的比率 σ_B/σ_Y 分别约等于 2 与 6，是理论预期结果的两倍，从趋势上看与 Ludwik 假说是一致的，具体数值上的差别可能是 σ_B 在低温下测量以及用弯曲法代替拉伸法引起的。σ_B - σ_Y 图对聚合物材料的设计与选择应用方面具有一定的指导意义。

9.3.2　银纹现象

高分子材料在使用与储存过程中，或者在拉伸作用下，由于应力及环境的影响，在其表面常出现裂纹。实验表明，这些裂纹总是垂直于张应力方向。裂纹区的折光指数低于聚合物本体的折光指数，在两者的界面上有全反射现象，看上去呈银色的发亮条纹，因此形象地称之为“银纹”。银纹是高分子材料特有的现象，大多发生在非晶态聚合物中，在一些结晶聚合物中也有发现。引起银纹的基本因素是张应力，纯压缩力不产生银纹。一些环境因素对银纹的形成有促进作用。

高分子材料的银纹或裂纹同通常所说的裂缝是有区别的。裂缝是空的，而银纹并不完全是空的，空体积约有 40%，其他为银纹质——联系起两银纹面的束状或片状的高度取向聚合物

扩展到整个横截面时，仍可承担高达 2×10^4 Pa 的应力。

银纹的形成机理在于张应力作用下聚合物局部区域的塑性形变。在材料的应力集中区的分子链将受到较大的作用力，导致沿应力方向高度取向，产生局部的冷拉。由于局部的高度拉伸应变

果在局部性的取向链束或片层间形成一定的空体积，并在表面上出现凹槽。这种局部塑性形变也可发生在材料内部，形成体内银纹，这时银纹区也有一定体积的空穴，因为链束取向方向与拉伸方向平行，所以空体积的发展方向即裂纹方向与拉伸方向垂直。

环境因素也可诱发银纹，这种银纹的形成同材料的内应力有关，银纹方向通常是无规的。一般来说，聚合物材料中总可能存在一定的内应力没有完全松弛掉，内应力不足够大时，可能不导致银纹的出现。如果存在促进聚合物局部发生塑性流动的环境因素，就有可能使材料出现银纹。主要有：溶剂银纹，可能是溶剂扩散到聚合物表层造成区域性的玻璃化温度下降或导致结晶引起的；非溶剂银纹，可能是非溶剂起到表面活性剂的作用降低裂纹的表面能，促进了裂纹的形成与发展；热、氧化等作用，引起聚合物内部结构的变化导致银纹形成。

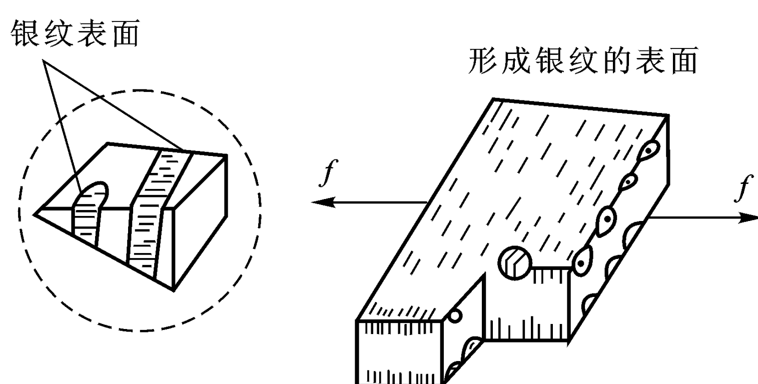


图 9 - 33　银纹表面

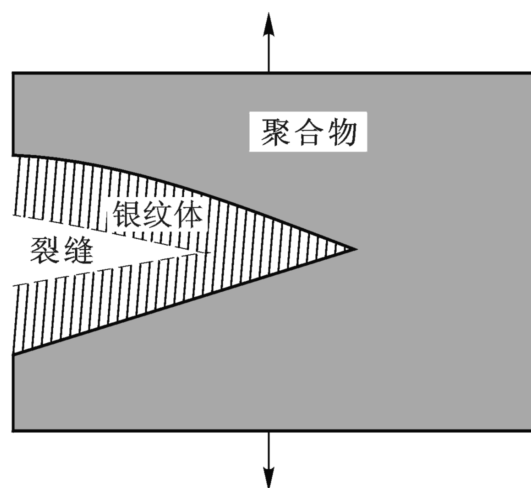


图 9 - 34　银纹发展成裂缝示意图

银纹与裂缝不同，具有可逆性。在压力作用下或 T_g 以上退火时，它可回缩或愈合，再行拉伸时，它又重新出现。如果形成银纹的材料继续受到拉伸作用，裂纹可发展成为裂缝
9 - 34)
纹的临界应力与临界伸长率，表 9 - 8 列出了四种聚合物材料的银纹化临界数据。

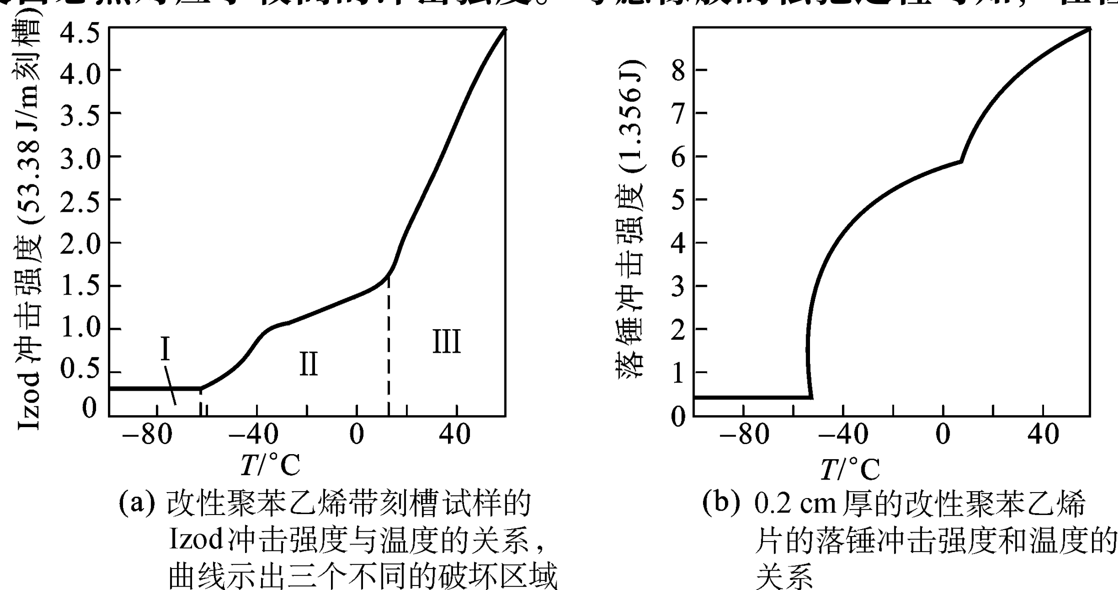
表 9 - 8　形成银纹的临界数据

聚　合　物	临界应力/ MPa	临界伸长率/ %	t^*_{max}/ h
聚苯乙烯	11.1	0.35	24
有机玻璃	～24.1	1.30	0.1
聚苯醚	≤42.1	1.5	～24
聚碳酸酯	≤42.2	1.80	～24

* 指在临界应力或应变下产生银纹的最大时间。

材料在破坏时由于银纹的形成而吸收能量。如果能使材料的断裂过程中产生大量的银纹，那么将吸收大量的能量，从而赋予材料很高的冲击强度。引入橡胶分散相制备抗冲塑料就是利用了这一原理。抗冲塑料中的橡胶颗粒在应力作用下除了本身形变外还可引起颗粒周围的塑料相产生大量的银纹，银纹的产生和塑性形变消耗了大量的冲击能量，同时由一个微区边缘产生的银纹可为附近的另一个微区终止，防止了银纹过于成熟而发展成裂缝，从而抑止了材料破坏而起到增韧作用。在选择橡胶与塑料共混制备抗冲击材料时，通常选用 T_g 较低的橡胶，使之能有较好的变形性，同时要求橡胶与塑料不相容以形成两相体系且橡塑界面之间要有很好的粘着，这样就能发挥出增韧效果。

对共混改性的聚苯乙烯试样在很宽的温度范围内进行冲击试验，其冲击强度的变化如图 9 - 35所示，随温度的升高材料的冲击强度明显上升，呈现出三个不同的破坏区域。观察试样的断裂表面发现，在低温区材料呈脆性破坏，在中等温度区，材料断面在刻槽附近呈乳白色，而在后一部分发白现象消失；在高温区整个断面均呈乳白色。破坏表面发白的现象称为“应力发白”。研究表明，应力发白区与银纹的性质相似，此处聚合物的密度较低，白色是其折光指数下降造成的，因此认为应力发白是数目众多而尺寸非常小的银纹聚集在一起的表现。试样在断面出现应力发白必然对应于较高的冲击强度。考虑橡胶的松弛过程可知，在低温区，整个破



(a) 改性聚苯乙烯带刻槽试样的 Izod冲击强度与温度的关系，曲线示出三个不同的破坏区域

(b) 0.2 cm 厚的改性聚苯乙烯片的落锤冲击强度和温度的关系

图 9 - 35　聚苯乙烯冲击试验

坏过程中橡胶相都不能松弛，不能引发出银纹，故材料呈脆性断裂；中间温度区，裂缝形成之前橡胶来得及松弛，裂缝形成后传播速度很高，橡胶就来不及松弛了，因此应力发白仅能在破坏前期在刻槽根部发生，而后期则呈脆性；高温区橡胶相的松弛可在裂缝高速传播的应力场下得以实现，整个破坏表面皆产生应力发白，因而有极高的冲击强度。对其他多相体系的抗冲塑料的研究也发现有类似的现象。

9.3.3 塑/橡共混体系的脆 - 韧转变

塑料与橡胶共混是改善材料韧性的重要途径之一。共混增韧材料中，橡胶以分散微相形式分布在塑料连续相基体中。一般来说，材料的冲击强度随着橡胶相分数的增加而提高。但研究发现，当橡胶的含量低于一定数值后，共混材料没有明显的增韧效果。为此吴守衡提出了临界粒间距的概念来说明这种现象：粒间距定义为相邻的分散微相粒子边界之间的距离；对于特定的共混物多相体系，存在一确定的脆性 - 韧性转变临界粒间距；当粒间距大于该临界值时，材料呈脆性；当粒间距小于该临界值时，材料呈韧性
混体系脆 - 韧转变的基础。

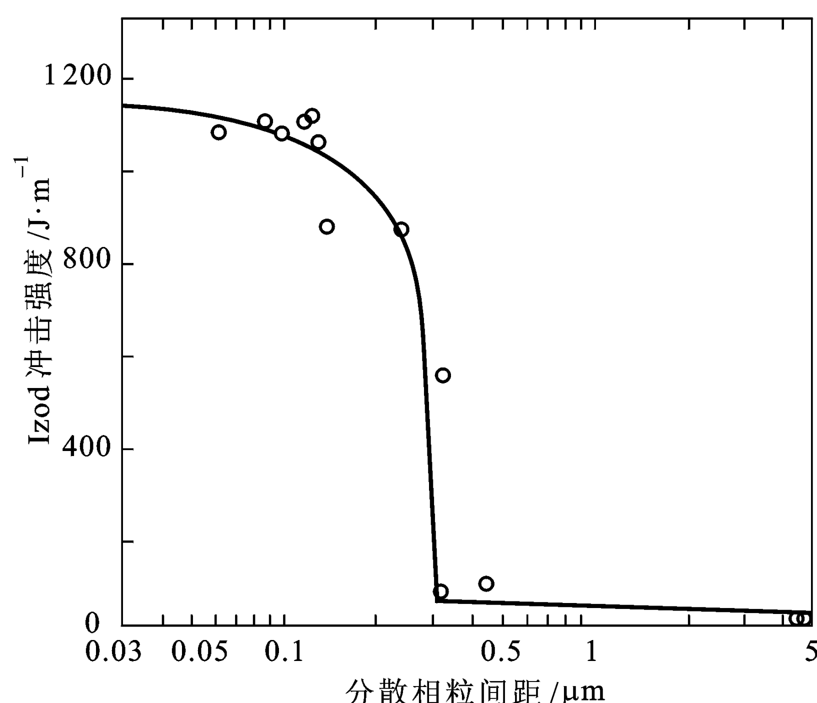


图 9 - 36 尼龙/改性橡胶共混体系的冲击强度同分散相粒间距的关系

粒间距的数值可通过以下简化模型估算：设想分散相为直径为 d_r 的圆球，它们以简立方的分布方式分散在连续相中，那么，共混体系即具有以球粒为基元的超晶格结构，其元胞为立方体；以 ID 表示粒间距，则立方体的棱长为 $ID + d_r$，体积为 $(ID + d_r)^3$；每个元胞中含一个球粒，体积为 $\pi d_r^3/6$；所以，分散相的体积分数 ϕ_r 为

$$\phi_r = \frac{\pi d_r^3/6}{(ID + d_r)^3}$$

由此得到粒间距 ID 的计算公式

$$ID = d_r\,[(\pi/6\phi_r)^{1/3} - 1] \tag{9 - 26}$$

实际体系中，分散相的布局并不如此理想，其尺寸也未必均匀，由上式计算的 ID 可近似看作平均值。

考虑塑/橡共混体系的形变过程，由于分散相橡胶粒子与塑料基体的弹性模量、泊松比及膨胀系数不同，在外力作用下橡胶粒子周围将产生应力集中，进而在该区域引发大量的银纹聚集。当粒子间距离小到某一临界值 ID_c 时，相邻的应力集中区发生关联　9 - 37)
将形成被应力集中区贯通的网络，从而由脆性转变为韧性。因此，临界粒间距 ID_c 是分散在基体中的应力集中微区刚好能彼此连通的粒子间距离，是应力集中区波及范围的量度。

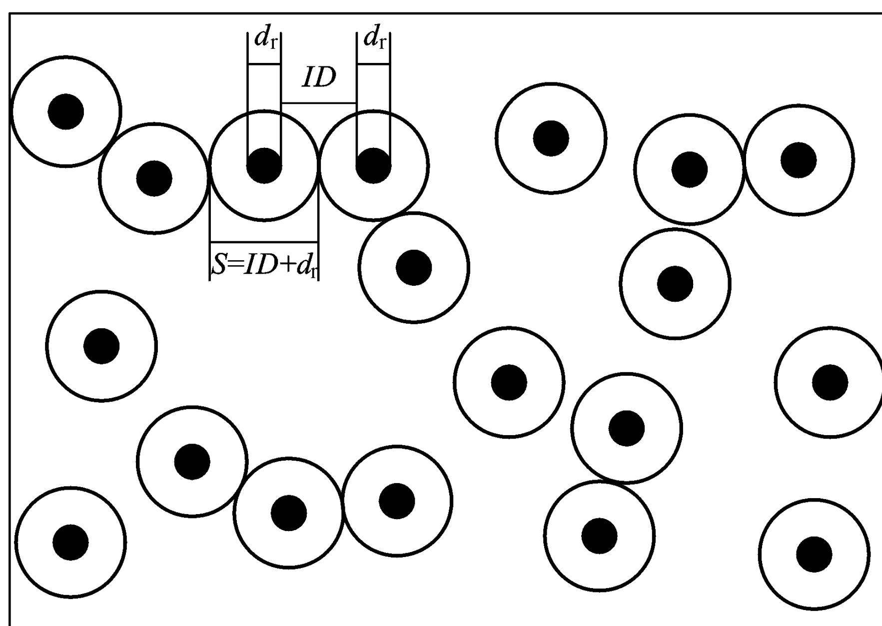


图 9 - 37　应力集中微区示意图

显然，临界粒间距同连续相和分散相本身的特性以及两相界面区的相互作用有关，同时还要受到实验条件的影响。随温度的升高，链运动的松弛时间变短，ID_c 的数值也将随之增加　9 - 38)　- 韧转变温度 T_{bm} 时，基体本身具有韧性，ID_c 趋于无穷大。对同一体系进行冲击实验，其基体和增韧体系的脆 - 韧转变温度均随刻槽锐度的增加而增高，以 ID_c 对约化温度 $T_{bm} - T)$
同一曲线　9 - 39)

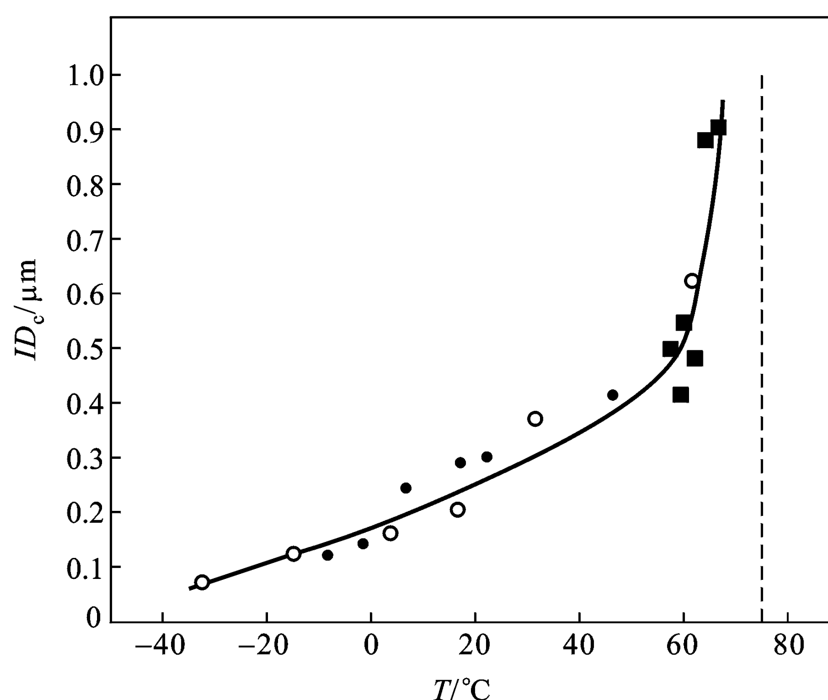


图 9 - 38　尼龙 - 6/三元乙丙橡胶共混体系的 ID_c 同温度的关系

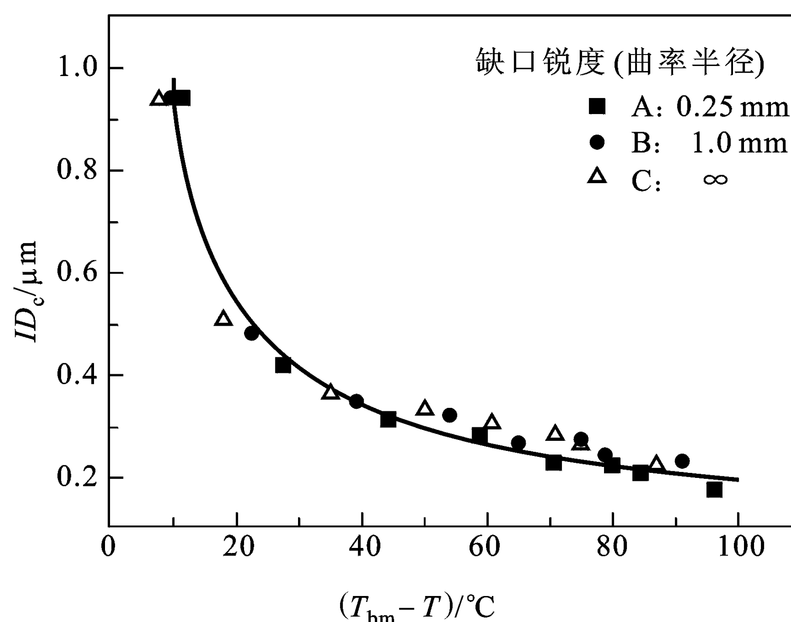


图 9 - 39　聚丙烯/ 三元乙丙橡胶共混体系的 ID_c 同 $T_{bm}-T$)

9.3.4　聚合物材料的理论强度

从分子水平上看，聚合物的断裂要破坏分子内的化学键合力和分子间的范德化力与氢键。在理想状况下，可从微观角度对聚合物材料的理论强度做出估计。聚合物断裂时其内部结构的破坏可归结为图 9 - 40 所示的三种情况：化学键破坏、分子间滑脱和分子间力破坏。

如图 9 - 40

破坏，那么可由破坏化学键所做的功估计材料的理论强度。严格地讲，功的数值应从共价键的位能曲线出发进行计算。为了简化起见，我们由键能数据做粗略估计。碳 - 碳键的键能约为 350 kJ/ mol，它可看做将一摩尔成键原子从平衡位置上移开一定距离 d 克服引力 f 所做的功。共价键破坏时 d 约为 0.15 nm，根据聚乙烯晶胞数据推算，每根分子链的截面约为 0.2 nm^2，即每平方米截面上有 5×10^{18} 根高分子链，破坏这些分子链所需的拉伸力即为材料的强度，所以，有

$$\sigma=\frac{350\times10^{3}\times5\times10^{18}}{6.023\times10^{23}\times1.5\times10^{-10}}\approx1.9\times10^{10}\,(\mathrm{Pa})$$

(a) 化学键破坏　　(b) 分子间滑脱　　(c) 范德华力或氢键破坏

图 9 - 40　聚合物断裂微观过程的三种模型示意图

实际上高分子材料即使是高度取向的结晶，其拉伸强度也要低于这一理论值。

如果材料断裂完全由图 9 - 40
寸范围内的范德化力或氢键。氢键大约产生 20 kJ/ mol 的内聚能，假设每 0.5 nm 长的链段有一个氢键，分子链的滑脱尺寸按 100 nm 计，则总能量可高达 4 000 kJ/ mol，远高于化学键的键能。即使没有氢键，0.5 nm 长的链段因范德华力带来的内聚能按 5 kJ/ mol 计，100 nm 长的分子链的内聚能可达 1 000 kJ/ mol，仍比共价键的键能来得高。因此，使分子间完全滑脱比使化学键断裂所需的拉伸力还要大，发生这种破坏是不可能的。

第三种情况是所有分子都按垂直于受力方面排列，只需克服断面部分的分子间力即可产生破坏。氢键的键能以 20 kJ/ mol 计，作用范围约 0.3 nm，那么破坏一个氢键约需 1×10^{-10} N 的拉伸力；范德华力的解离能以 8 kJ/ mol 计，作用范围约 0.4 nm，可计算出破坏一对范德华键需要拉伸力约 3×10^{-11} N。假定每 0.25 nm^2 的面积上有一个氢键或一个范德华键，可计算出拉伸强度分别为 4.0×10^8 Pa 和 1.2×10^8 Pa。这一数值与高取向纤维的纵向拉伸强度实测值在同一数量级。

上述三种破坏方式是理想情况下完成的，实际材料都不可能产生理想取向，材料的应力分布也不均匀。断裂过程可能首先在应力较大的区域发生分子间力的破坏，继之发生分子键的断裂，最后断裂面扩展到整个材料。正是由于断裂的不同时性造成了材料的实际强度与理论强度之间的巨大差距。同时也说明，合理地设计高分子材料的结构，减少应力集中现象，可有效地提高材料的实际强度，其发展潜力是巨大的。

Griffith 基于材料脆性破坏时的能量变化提出了脆性断裂理论来处理无机玻璃的断裂问题。后来人们把这一理论用于高分子材料。Griffith 理论认为，材料断裂因新表面的产生而需要一定的表面能，这一能量要由材料内部的弹性储能的减少来提供，而材料的弹性储能分布不均匀，在材料的微裂纹附近有很大的弹性储能集中。断裂从这一集中区开始，首先产生裂缝，最终试样破坏。假设裂缝扩张 $\mathrm{d}C$ 时引起弹性储能的减少为 $-\mathrm{d}U$，当这一减少量大于或等于由于裂缝扩张 $\mathrm{d}C$ 而形成新表面 $\mathrm{d}A$ 的表面能增量 $\gamma\mathrm{d}A$ 时，材料就发生断裂，所以断裂临界条件可表示为：

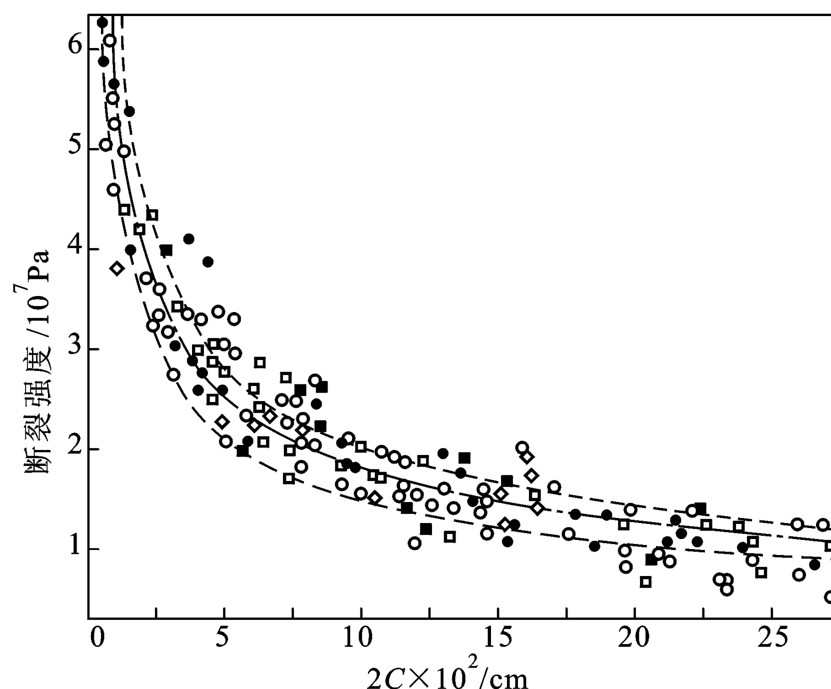
$$-\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}C}=\gamma\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}C}$$

这里 γ 是单位面积的表面能。把裂缝附近的应力分布近似看作为一个椭圆形小孔在垂直于长轴方向上受力的应力分布，由此计算弹性储能在轴向扩张时的变化，可由上式给出的临界条件导出材料的拉伸强度

$$\sigma_B=\left(\frac{2E\gamma}{\pi C}\right)^{1/2} \qquad (9-27)$$

式中 E 为材料的弹性模量，C 为初始裂缝长度的一半。上式表明，材料的模量和表面能的增高将使其断裂强度上升，而裂缝长度的增加将使其断裂强度下降。在一定条件下，E 和 γ 可看作是材料的特征常数，由此规定了在一定裂缝长度下材料所能承受应力的上限或在一定应力下材料所允许的裂缝长度。超过这一临界值，材料就要发生断裂。

图 9 - 41 所示为仔细地引入预定裂缝的聚甲基丙烯酸甲酯试样进行拉伸试验测得的断裂强度与裂缝长度 $2C$ 的关系。因为 E 是已知的，所以确定一组 σ_B 与 C 的关系即可由方程 9 - 27)



试样截面尺寸与拉伸速度为 ○：1.07×0.48 cm，0.5% min^{-1}；●：1.07×0.48 cm，5.0% min^{-1}；□：1.07×0.16 cm，0.5% min^{-1}；■：1.07×0.16 cm，5.0% min^{-1}；△：2.49×0.48 cm，0.5% min^{-1}；◇：2.49×0.16 cm，0.5% min^{-1}

图 9 - 41 聚甲基丙烯酸甲酯试样拉伸强度与裂缝长度的关系

计算 γ 的数值，有多组对应的数据则可验证方程 9 - 27) γ 值下计算得到的 σ_B 与 $2C$ 的关系曲线，表明同实验结果一致。确定出的 γ 的数值为 0.21±0.05 kJ/ m^2。不同研究者测得聚甲基丙烯酸甲酯的表面能在 0.1 至 0.5 kJ/ m^2 之间，同由上述拉伸试验数据拟合的结果相符。

假如形成新表面所需的能量由分子理想结构的破坏来决定，那么 γ 的数值可由键能和分子间力估计。每 0.5 m^2 的截面含有约 2.5×10^{18} 根分子链，它们断裂后可形成 1 m^2 表面，化学键的键能按 350 kJ/ mol 计，可算出表面能约为 1.1 J/ m^2。如果形成的新表面一部分由分子间的破坏提供，则所需能量更低。因此理论结果比实测数值至少要低 2 个数量级。对于聚苯乙烯等其他材料的表面能测试也得到同样的结论。这说明，γ 并非完全是分子链的断裂能，还应包含断裂过程中分子的黏弹损耗和塑性流动等所需的能量，而且后者所占的比例更大。有人建议把 γ 定义为“表面功参量”以便同普通意义的表面能相区别。考虑冲击强度的定义，就脆性断裂而言，它应与 γ 相当，显然要远大于化学键的键能。就是说，即使是脆性破坏，聚合物分子的塑性行为对冲击强度的贡献同化学键键能比仍占有绝对优势。

Griffith 理论本质上讲是一个热力学理论，其不足之处是只考虑了断裂形成新表面的能量效应而没有考虑材料断裂的时间因素。为此提出了一种考虑聚合物断裂的时间与温度依赖性的分子理论，把材料的宏观断裂看成是微观上化学键断裂的一个活化过程，活化能的大小决定了断裂时间的长短。把从完好状态到完全断裂的时间叫做材料的“寿命”，以 τ 表示，可导出

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \beta\sigma_B}{RT} \tag{9 - 28}$$

这里 U_0 为断裂活化能，β 是同材料强度有关的特征参数。σ_B 是使材料断裂的应力，τ_0 是 $\beta\sigma_B = U_0$ 时的寿命，它是一个可与原子振动周期相比较的参数，数值为 10^{-12}～10^{-17} s。外力 σ

的作用在于降低了断裂活化能，或者说，材料在受力情况下增加了由稳态转变成断裂活化状态的概率，因此 σ 越大则材料的寿命越短。选定温度 T 及适当的 τ_0 数值，在不同的应力下测试材料破坏的寿命 τ，则可根据 $RT\ln(\tau/\tau_0)$　σ 的线性关系的截距和斜率求得 U_0 和 β。大多数热塑性塑料的 U_0 值在 140～300 kJ/mol 范围内，与它们的热降解过程的活化能相当。

9.3.5　影响实际强度的因素

由 Griffith 理论和活化能理论可知，凡是有利于提高材料的弹性模量、有利于增加断裂过程的表面功和增加分子热稳定性的因素，都能使材料的强度提高；凡是使材料形成弱点而增加应力分布的不均匀性的因素，都使材料的强度下降。影响聚合物实际强度的因素是多种多样的，我们从聚合物材料本身结构、填加剂和材料受力环境三方面进行讨论。

1. 聚合物结构特征

极性　极性聚合物较非极性聚合物有更大的分子间作用力，因此在高分子链上引入极性基团将使材料的强度提高。例如，非极性聚合物聚乙烯的拉伸强度为 15～16 MPa，而有极性取代基的聚氯乙烯的拉伸强度为 50 MPa，聚酰胺 - 610 的酰胺基团可产生分子间氢键，拉伸强度为 60 MPa，而聚酰胺 - 66 的极性基团密度更大，可生成更多的氢键，其拉伸强度为 80 MPa。另一方面，从材料的韧性考虑，极性基团过密或取代基体积过大，不利于分子运动，虽然使 σ_B 增大，但可能导致材料变脆。

链刚性　在高分子主链或旁侧引入芳杂环或脂肪环等基团，将使分子链刚性增加，导致分子运动阻力增大、模量升高，因此这类材料通常有较高的拉伸与弯曲强度，但冲击强度则有所减弱。例如聚芳酰胺、聚苯醚和双酚 A 聚碳酸酯要比对应的脂肪族聚酰胺、脂肪族聚醚和脂肪族聚碳酸酯的模量和强度高，聚苯乙烯要比聚乙烯的拉伸强度高，但对于冲击性能则都差得多。

链规整性　提高高分子链的结构规整性一般有利于分子链的紧密堆砌、增大分子间的相互作用，并有利于结晶的形成。因而使聚合物的拉伸强度提高、耐冲强度降低。例如高压聚乙烯具有许多支化结构，削弱了聚乙烯链的规整性，其拉伸强度要比低压聚乙烯来得小，而冲击强度较高。表 9 - 9 列出了聚丙烯的拉伸与弯曲强度随无规立构含量的变化。由于无规结构使聚丙烯结晶度下降，其拉伸与弯曲强度也随之降低。

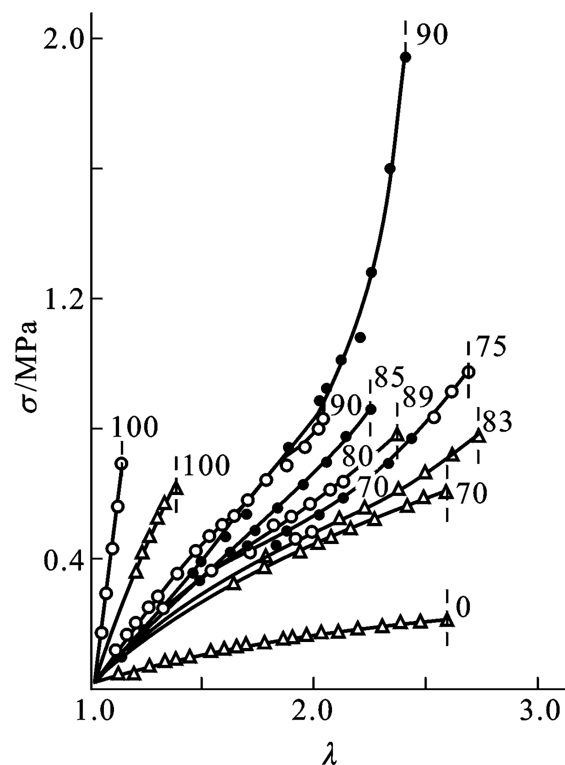
表 9 - 9　聚丙烯的机械强度(单位:MPa)

无规结构含量/%	拉伸强度	弯曲强度
2.0	33.8	55.4
2.5	33.3	45.1
3.3	-	44.1

无规结构含量/%	拉伸强度	弯曲强度
3.5	31.9	44.1
6.4	28.4	40.2
11.8	-	39.2

交联　将线型高分子交联，可有效地增加分子链之间的联系、限制分子链之间的相对滑移、提高弹性模量。因此交联作用可望使材料的机械强度得到改善，例如聚乙烯经过辐射交联后，其拉伸强度可提高 1 倍，冲击强度可提高 3～4 倍。但是过分的交联往往使材料的结晶性下降或取向困难，使用材料变脆。橡胶材料一般要经过交联后方能使用，交联程度与网络结构对橡胶的极限性能的影响十分突出。随着交联程度的增加，橡胶的断裂伸长率持续下降，而拉

伸强度则经过一个极大值。后一种现象是因为交联密度过量时网络已不能很好地取向，达到极限伸长后实际承受最大应力的网链数减少了。也可以这样理解：过分交联虽然使模量升高，但降低了表面功，后者的作用更大，结果使实际强度变差。从应力分布考虑，交联网络中的短网链将首先达到它的极限伸长，造成应力集中，因此短网链首先断裂。对于有一定链长分布的网络体系，破坏过程中由短链到长链的依次断裂，它可作为材料不能达到其理论强度的一种解释。值得注意的是，短链上的应力集中并不一定要引起断裂，应力通过交联点的重新分布可得到一定程度上的松弛。就是说，网链通过交联点的非仿射形变达到一种准平衡状态，进一步拉伸才发生断裂。Mark 用带活性端基的长链与短链高分子制备预定结构的双模交联网络，拉伸实验表明模量开始明显上升时的伸长率 λ_u 同短链含量有关。如果不发生非仿射形变，λ_u 应只同短链长度有关而同短链含量无关。因为短链长度是固定的。λ_u 是短链含量的函数证明了非仿射形变的存在。短网链比例的增加使非仿射表变程度下降，结果 λ_u 减小。在一个完善的双模交联网络中，通过引入大量的短链承受应力，引入一定比例的长链提供应力再分配的机会，可望使材料性能得到改善。图 9 - 42 所示的硅橡胶
络的拉伸曲线证明了这一推论。



长链 $M_c = 1.85 \times 10^4$;
短链 $M_c = 1\,100$
和 220

图 9 - 42 PDMS 双模交联网的正应力对伸长比作图
(图上数字标出短链的摩尔分数)

分子量 聚合物的分子量增加将使分子运动的难度加大，因此使表面能增高，有利于提高材料的强度。图 9 - 43 是聚甲基丙烯酸甲酯的表面能同黏均分子量的关系，表明近似地成立下列公式：

$$\gamma = A - B/ \langle M\rangle_\eta \qquad (9-29)$$

图 9 - 44 是三种聚合物的脆性断裂强度同数均分子量的关系，可以看到 σ_B 随分子量的降低而减小。研究表明，当分子量提高到一定程度后，对拉伸强度的改善就不明显了，但冲击强度则继续增大。例如超高分子量 $> 10^6$)
高 3 倍以上，在 - 40 ℃时甚至可提高 18 倍之多。

作为橡胶材料的高分子交联网络其网络缺陷同交联前的聚合物起始分子量有关。当不通过活性端基进行交联时，高分子链端在网络中形成悬吊链。Flory 导出悬吊链的分数为 $2M_c/M_n$，其中 M_c 为网链数均分子量，M_n 为起始数均分子量
悬吊链的应力很快会松弛掉，所以悬吊链越多，预期材料的强度越差，Bueche 从三链模型出发导出拉伸强

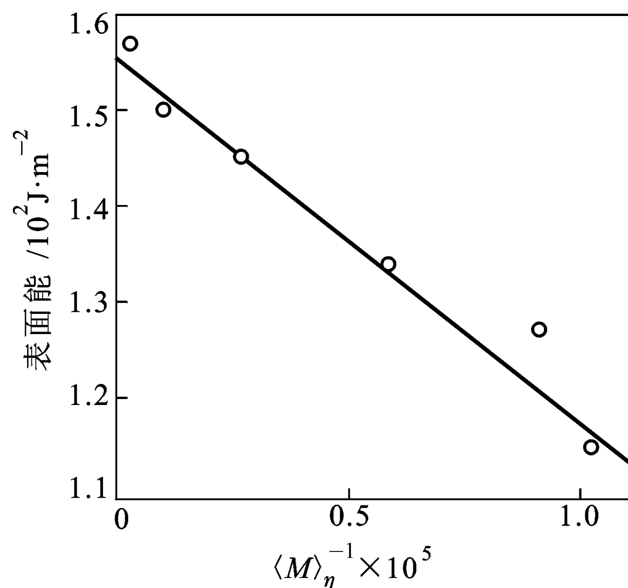


图 9 - 43 聚甲基丙烯酸甲酯表面能与分子量倒数的关系
($\langle M\rangle_\eta$ 为黏均分子量)

度同 M_c 与 M_n 之间有如下关系：

$$\sigma_B \propto \left(1 - \frac{2M_c}{M_n}\right)^{2/3} \qquad (9-30)$$

预示着增加聚合物的起始分子量将使网络体系的强度增高。这一结论为丁基橡胶的拉伸强度研究所证实。

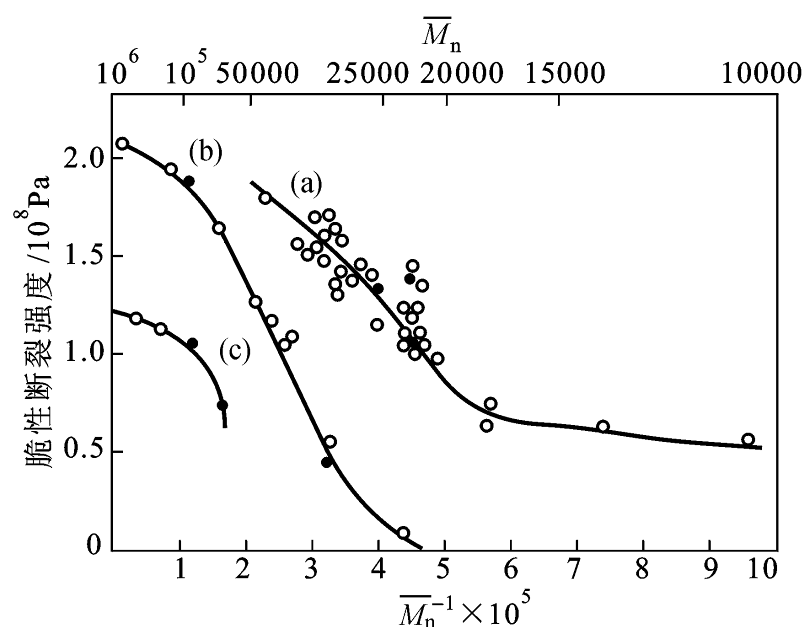


图 9 - 44　数均分子量 M_n 对脆性断裂强度的影响

材料缺陷　一般认为高分子材料的实际强度与理论强度的巨大差距主要起因于材料内部的应力分布不均匀。在材料的缺陷部分的应力要远远超过应力的平均值，造成应力集中现象。诸如裂缝、空隙、银纹、缺口、杂质等缺陷成为材料的弱点，是应力集中物。材料的破坏就从这些弱点开始。各种材料缺陷的存在在聚合物成型加工中是相当普遍的。例如由于混炼不足或塑化不足可造成小气泡和接痕，生产场地不净可带入灰尘等杂质，在成型中制件表里冷却速度不同产生内应力，而这些应力又可进一步形成细小的银纹乃至裂缝，制件表皮出现细小的裂纹等，这些缺陷尽管很小，但却可严重地降低材料的机械强度。缺陷的几何形状不同，应力集中程度也不同。简单地说，锐口缺陷比钝口缺陷的应力集中程度高，因此锐口的小裂缝往往比钝口的较大缺陷更有害。尽可能地避免形成应力集中物是高分子材料制备与成型加工工艺设计的基本原则之一。例如，材料成型时要进行退火、塑料制品的薄厚要尽量均匀、在制件转弯处设计成圆弧形而避免有尖锐的转角等，可有效地降低应力集中效应。

2. 添加剂

增塑剂　增塑剂是能够同聚合物相容的小分子物质，它的加入使聚合物间相互作用减弱，使分子链活动性增加。因此增塑剂的加入使材料的拉伸强度下降、冲击强度提高。

固体填料　它同聚合物是不相容的，因此在聚合物中加入固体填料将形成多相复合材料。加入固体填料有两个方面的目的：一是加入廉价填料以降低成本，这类填料一般只起稀释作用，称为惰性填料，它将使材料的强度降低。另一目的是提高材料的强度，这类填料称为活性填料，这时不把降低成本作为追求目标。复合材料的强度同填料本身的强度和填料与聚合物的亲和程度有关，按填料的形状可分为粉状和纤维状两类。

粉状填料如木粉、炭黑、轻质二氧化硅、碳酸镁和氧化锌等，它们同某些塑料或橡胶复合

可使性能显著改善。木粉加于酚醛树脂中，在相当大的范围内可不降低拉伸强度而大幅度地提高冲击强度。因为木粉吸收了一部分冲击能量而起到阻尼作用。天然橡胶中添加20%的胶体炭黑，拉伸强度可从16 MPa提高到20 MPa以上。丁苯橡胶由于不能产生结晶，强度只有3.5 MPa，加入炭黑后的补强效果尤其明显，可达22～25 MPa，接近于天然橡胶的水平。粉状填料的补强机理一般认为是其活性表面同聚合物作用产生了附加的交联结构，因此加入填料的增强效果同其在聚合物中的浸润性关系很大。如亲油的炭黑对橡胶的补强作用要比普通炭粉好得多。一些惰性填料在活化剂存在下可作为活性填料使用。例如天然橡胶中含有脂肪酸、蛋白质等表面活性物质，致使惰性的碳酸镁、氯化锌等产生补强效应，而把这种填料用于不含表面活性剂的合成橡胶中就没有补强作用。

较早使用的纤维状填料是棉、麻、丝等天然纤维，后来发展起来的玻璃纤维以其高强度和低廉价格的优势而成为普遍采用的纤维增强剂。近年来，又开发了许多特种纤维，如碳纤维、石墨纤维、硼纤维、超细金属纤维与晶须纤维等，作为特种增强填料，以其高模量、耐热、耐磨、耐化学试剂等优异性能在宇航、电讯和化工等行业得到特殊应用。纤维填料在橡胶制品中主要作为骨架，用以承担应力。通常采用纤维织物——帘子线，根据材料的不同应用可选用棉纱、人造丝、尼龙、玻璃纤维以及钢丝等。热固性树脂一般呈脆性，使用各种纤维织物与树脂制成复合材料，可使脆性得到根本的改观。以玻璃布与热固性树脂制成的玻璃纤维层压塑料——玻璃钢的强度可与钢相媲美，以环氧树脂制成的玻璃钢其比强度
可超过高级合金钢。除了使用织物外，也可用短玻璃纤维增强热塑性塑料，称为玻璃增强塑料。增强材料的拉伸、压缩、弯曲强度等可大幅度提高，冲击强度可能有所下降，但缺口敏感性则有明显改善。表9-10列出了若干玻璃增强塑料与金属材料的强度的数据。表9-11对比了几种聚合物以玻璃纤维增强前后的性能变化。

表9-10 几种金属材料和玻璃增强塑料的强度对比

材料名称	相对密度	拉伸强度/MPa	比强度
高级合金钢	8.0	1 260	158
A_3钢	7.85	390	50
16铝合金	2.8	410	150
铸铁	7.4	240	32
聚酯树脂玻璃钢	1.8	280	160
环氧树脂玻璃钢	1.73	490	280
酚醛树脂玻璃钢	1.75	196	112
20%～40%玻璃增强尼龙-66	1.30～1.52	96～124	140
20%～40%玻璃增强尼龙-610	1.17～1.52	90～240	158
30%玻璃增强聚碳酸酯	1.4	120～130	91
30%玻璃增强聚砜	1.45	124	85
30%玻璃增强线型聚酯	1.6	132～142	89
30%玻璃增强ABS树脂	1.23～1.36	58～130	96
30%玻璃增强聚乙烯	1.10	62	56
30%玻璃增聚丙烯	1.05～1.24	41～62	50
30%玻璃增强聚苯乙烯	1.2～1.3	62～82	63

表 9 - 11　玻璃纤维增强塑料的性能对比

材　　料		拉伸强度 / MPa	伸长率/ %	冲击强度 / $J\cdot m^{-1}$缺口	弹性模量 / MPa	热变形温度 / ℃
聚乙烯	未增强	23	60	78	820	48
	增　强	76	3.8	236	6 200	126
聚苯乙烯	未增强	58	2.0	16	2 700	85
	增　强	96	1.1	131	8 300	104
聚碳酸酯	未增强	62	60～100	638	2 200	132～138
	增　强	140	1.7	196～471	11 700	147～149
聚甲醛	未增强	67	60	75	2 700	110
	增　强	82	1.5	42	5 600	168
尼龙 - 66	未增强	67	60	54	2 700	66～86
	增　强	210	2.2	199	6 000～12 400	≥200

高分子液晶增强剂　随着高分子液晶的商品化，1980 年后期发展起来了应用液晶聚合物与工程塑料共混制备高性能复合材料的新途径。采用的高分子液晶链段的热致型主链液晶。液晶增强剂在共混材料中形成微纤以及引发横穿晶结构的形成而起到增强作用。液晶与聚合物基体匹配性良好的复合材料表现出高强度、高耐磨性和优良的加工性能等多方面的优异性能。与固体纤维增强材料不同，热致液晶增强材料的微纤结构可由棒状分子链段在加工过程中于共混物基体中就地形成，因此把它称为“原位”复合技术。随着增强剂含量的增加，复合材料的弹性模量和拉伸强度增加而断裂伸长率下降，由韧性向脆性转变。图 9 - 45 为聚醚醚酮/ LCP 聚酯复合材料的拉伸屈服强度和脆性断裂强度同 LCP 质量分数的关系。在 LCP 质量分数在 10% 以下，材料延性破坏。高于这一数值则呈脆性破坏。在 LCP 质量分数在 75% 左右时 σ_B 出现极大值，此时 σ_B 约为未增强塑料的 σ_Y 的 2 倍。尽管材料在 LCP 质量分数大于 10% 时呈脆性破坏，但因为模量的大幅度提高仍可使其冲击强度增加，在 LCP 质量分数为 90% 时，Izod 冲击强度是纯

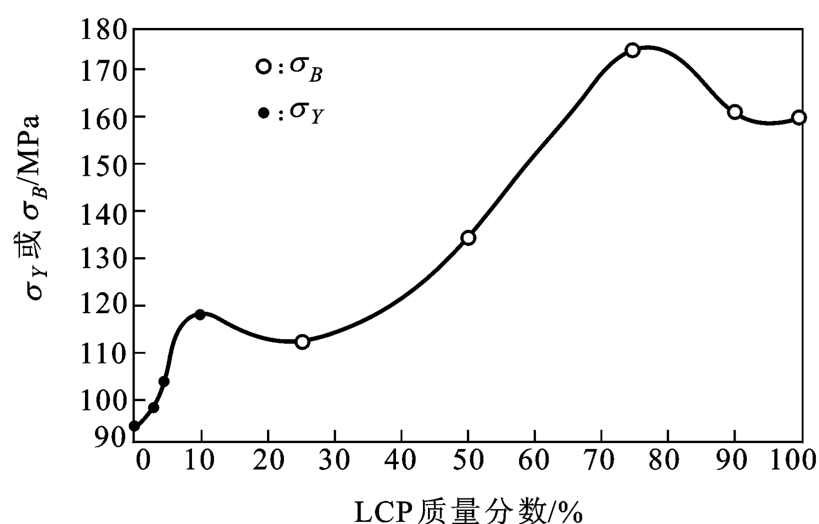


图 9 - 45　聚醚醚酮/ LCP 复合材料的拉伸强度

LCP 的 2 倍，比纯聚醚醚酮提高 10 倍以上

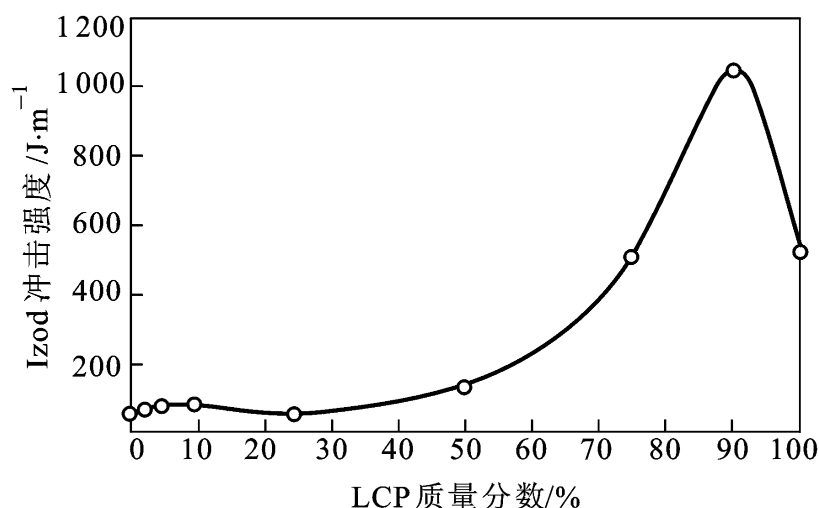


图 9 - 46 聚醚醚酮/ LCP 复合材料的冲击强度

3. 受力环境

材料的受力环境是指温度、压力、外力作用速度、外力作用方式等因素。材料是否发生破坏，除了材料本身的特性和应力大小外，显然还同上述环境因素有关。流体静压力通常使材料强度增加，对于复杂的外力作用方式则要把外力分解合并成最大主应力与切应力后再对其破坏性作出判断。温度与外力作用速度对材料力学性能影响可由方程
性转变理论予以说明。定性地讲，材料发生屈服与破坏时，微观上要发生相应的某种分子运动或向活化态的转变。增加外力作用速度或降低温度，在固定的时间间隔内，将使实现这种分子运动或转变的机会减少，因而使弹性模量、脆性断裂强度与屈服强度升高。而提高温度或降低外力作用速度则使材料的韧性增加，所以一般来说断裂伸长率随之增大。但是温度过高时，材料的强度已经很低，而分子链松弛过快，将使断裂伸长率下降。因此，在很宽的温度范围内断裂伸长率的变化将出现一个极大值

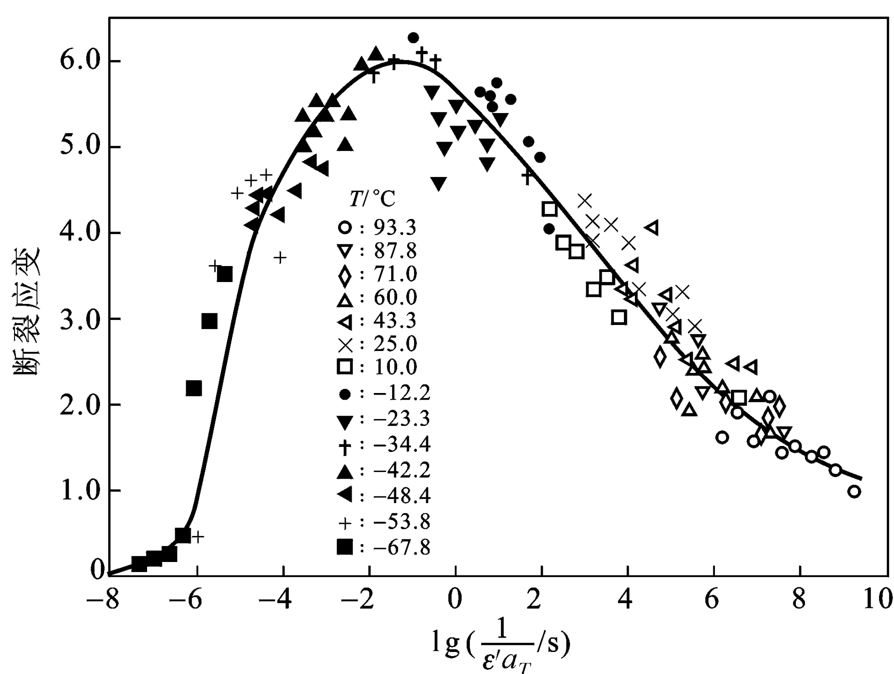


图 9 - 47 丁苯橡胶的断裂应变与折合应变速率 $\varepsilon' a_T$ 的关系

(将不同温度及应变速率的测量值折合到 263 K)

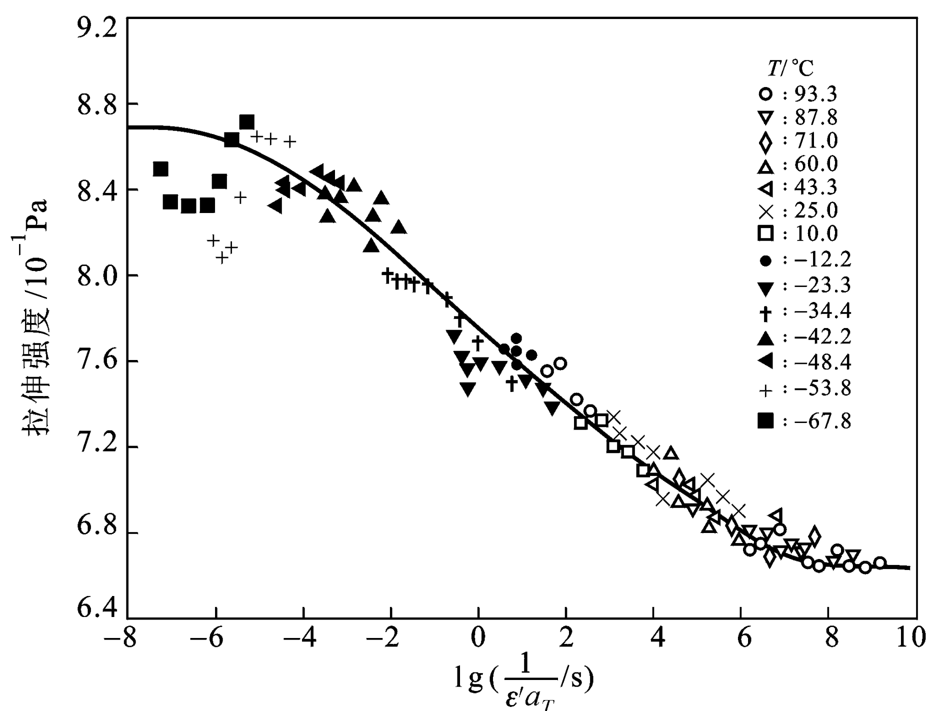
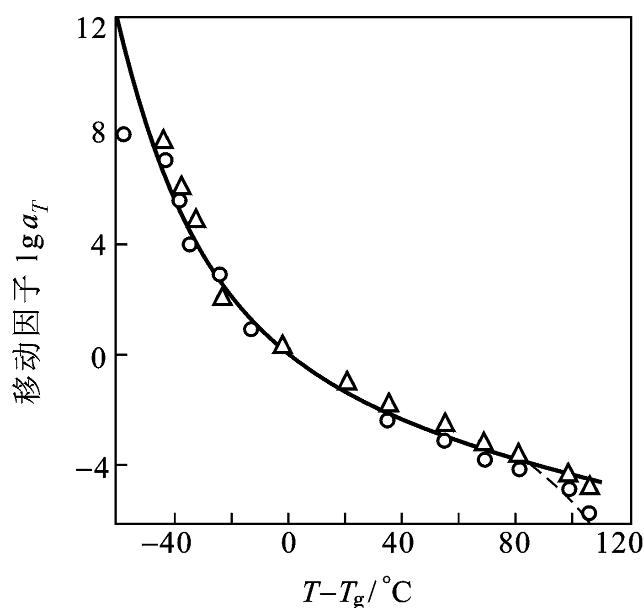


图 9-48　丁苯橡胶的拉伸强度与折合应变速率 $\varepsilon' a_T$ 的关系

(将不同温度及应变速率下的测量值折合到 263 K)



△：按抗张强度；○：按断裂伸长率；

——：按 WLF 方程计算

图 9-49　从抗张强度及断裂伸长率实测的 lg a_T 值与 WLF 方程计算值的比较　T_g = 263 K)

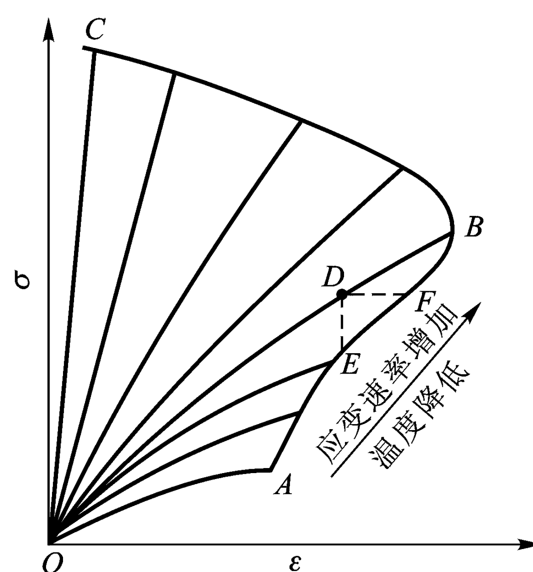


图 9-50　应力-应变曲线随温度和形变速率变化

从分子运动的观点看，升高温度与降低外力作用速度或降低应变速率有等效性。因此至少对于无定形聚合物的破坏，两种因素当存在确定的对应关系。对于未加填料的丁苯橡胶在不同温度与不同应变速率下进行拉伸试验，表明不同温度下材料的断裂应变与拉伸强度同拉伸速度的关系可通过在应变速率坐标方向上的移动而分别叠加成一条主曲线

移因子 a_T 的数值可由 WLF 方程计算。图 9-49 给出了取 T_g = 263 K，C_1 = 17.44，C_2 = 51.6 时由 WLF 方程对 a_T 的计算结果与实验数据的比较，只有 350 K 以上时理论与实验才有所差别，表明除了在高温和极低的应变速率下分子能充分运动的情况之外，材料的破坏过程受黏弹性支

配。分析不同温度与应变速率下的拉伸曲线簇，发现各断裂点构成一条平滑的曲线
50） 它表示了材料的破坏轨迹。例如在某一拉伸速度与温度下，材料的应力 - 应变关系沿 *OB* 线发展，则拉伸到 *B* 点材料断裂。但如果拉伸至 *D* 点时不再拉伸，保持材料的伸长不变，则发生应力松弛，到 *E* 点断裂。若在 *D* 点时保持应力不变，则材料伸长率将随时间增加，对应于蠕变，到 *F* 点发生断裂。

习题

1. 解释说明下列名词概念：拉伸强度、压缩强度、断裂伸长率、弯曲强度、冲击强度、疲劳、硬度、屈服、脆化温度
2. 晶态与非晶态高分子试样进行冷拉的温度范围有何差别？在冷拉伸过程中将发生哪些结构变化？
3. 温度与应变速率对高分子材料的屈服应力有何影响？为什么？
4. 总结与说明高分子材料结构对其强度的影响。
5. 可通过什么途径使高分子材料增强？通过什么途径使高分子材料增韧？
6. 升高温度可使高分子材料由脆性破坏转变为韧性破坏，原因何在？
7. 一种单轴取向的 PET 板材，其柔量参数为：$s_{11}=9.0\times10^{-10}$ Pa^{-1}，$s_{12}=-4.0\times10^{-10}$ Pa^{-1}，$s_{33}=1.1\times10^{-10}$ Pa^{-1}，$s_{13}=-0.47\times10^{-10}$ Pa^{-1}，$s_{44}=14.2\times10^{-10}$ Pa^{-1}。
   材料在 x 方向施加 2.0×10^7 Pa 的拉伸应力、在 y 方向施加 9.0×10^7 Pa 的压缩应力、同时在 xOz 平面沿 z 方向施加 0.5×10^7 Pa 的剪切应力，估算试样的各应变分量。
8. 根据泊松比的定义，试证明各向同性的不可压缩材料的泊松比为 0.5。
9. 讨论银纹现象对高分子材料力学性能的影响。

参考文献

1. Ward I M. Mechanical Properties of Solid Polymers. London: Wiley - Interscience, 1971. Chapter 2, 10, 11, 12
2. 钱伟长，叶开沅. 弹性力学. 北京：科学出版社，1956. 第二章至第四章
3. Nielson L E. Mechanical Properties of Polymers and Composites. New York: Marcel Dekker, 1974. Chapter 1, 2, 5, 6
4. Mark J E. Physical Properties of Polymers. Washington D C: American Chem Soc, 1984. Chapter 1
5. 赵安赤. 中国塑料. 1993, 7
6. Jenkins A D. Polymer Science: A Material Science Handbook Vol 1. London: North - Holland Publishing Co, 1972. Chapter 11
7. Wu S. Polymer. 1985, 26: 323
8. Zheng W, Li Q, Qi Z. J Polym Eng. 1993, 12: 229
9. Borggreve R. Polymer. 1987, 28: 1489
10. Huang L. Polymer. 2003, 44: 3125

第十章　聚合物的其他性质

聚合物材料的性质是多方面的，除了在外力作用下表现出的十分重要而独特的力学性能外，在其他外部环境的作用下还因其结构不同而表现出各种各样的其他形式的响应。利用高分子的力学性质可将其作为各种结构材料，同时，可利用高分子的各种其他性质而将其应用于许多专门化领域。高分子的优良的电学性质使其在电子和电工技术中已成为不可缺少的材料，大多数高分子固有的电绝缘性长期被利用来隔离与保护电流。随着高分子科学的发展，对于具有特殊电磁功能的高分子的研究业已引起了广泛关注。对于高分子半导体、导体、超导体和永磁体的探索已经取得了相当程度的进展。特别值得指出的是，适当地设计高分子的结构，可赋予材料以特殊的功能。例如，制备有选择性透过的高分子超滤膜使液体或气体混合物得到分离；以高分子做药物载体而制备缓释性药物；通过对生物膜功能的模拟研制高分子生物膜使之具有某种生物活性；制备在特殊生化环境下分解的高分子药物使之定位释放，可提高药物效力并降低毒副作用；在分子和超分子水平上组装成的功能结构可望制备成微型光电器件；赋予材料以可控制的生物或物理降解功能可使高分子废弃物自然分解，等等。这些工作总的来说是利用高分子的结构特点、通过合成与特殊加工手段使高分子功能化，从而形成了“功能高分子”这一内容十分广泛的研究领域。这方面的工作目前大多数仍处于基础性研究与发展阶段，但为高分子材料的应用展示了灿烂前景。

高分子的性能是丰富多彩的。有关功能高分子材料的结构与性能研究都比较专门化，这里不予介绍。本章内容限于高分子一般的电学性质、光学性质与稳定性。

第一节　高分子极化与介电性质

10.1.1　极化现象与介电系数

1. 分子的极化

在外电场作用下分子的电荷分布要发生变化，这种现象称为极化。按照极化机理的不同，可分为电子极化、原子极化与取向极化。电子极化是指在外电场中每个原子的价电子云相对于原子核发生位移。由于电子运动速度很快，极化过程所需时间极短，大约只有 10^{-15}～10^{-13} s。原子极化是指在外电场中不同的原子核之间发生相对位移。原子的质量较大，极化时间要比电子极化长，约在 10^{-13} s 以上。电子极化与原子极化通称为变形极化或诱导极化。由于极化作用使得分子的正负电荷重心的位置发生变化，非极性分子的正负电荷重心不再重合，极性分子的正负电荷重心的距离可进一步拉大。电荷量与重心之间的距离的乘积定义为偶极矩，以 μ 表示。由于诱导极化引起的偶极矩称为诱导偶极矩 μ_I，它同有效电场强度 E_I 成正比，在国际单位制中

$$\mu_I = \epsilon_0 \alpha_d E_I = \epsilon_0 (\alpha_e + \alpha_a) E_I \tag{10-1}$$

式中ϵ_0为真空介电系数或真空电容率，它是一个常数

$$\epsilon_0 = 8.85\times10^{-12}\ (\mathrm{Fm}^{-1})$$

比例系数 α_d 称为变形极化率，为电子极化率 α_e 与原子极化率 α_a 之和，它们的大小取决于分子中电子云的分布情况，与温度和场强无关。

极性分子的正负电荷重心本来就是不重合的，自身带有固有偶极子。将极性分子置于电场中时，除了诱导极化外，偶极子将沿电场方向择优排列取向极化。取向过程要克服偶极子本身的惯性与旋转阻力，故所需时间要比诱导极化长得多，一般约为 10^{-9} s。因为分子的热运动要使偶极子取向趋于杂乱，所以取向极化产生的取向偶极矩除了同有效电场强度有关外还同温度有关。设偶极子的固有偶极矩为 μ_0，可求出取向偶极矩 μ_2 (附录 B8)

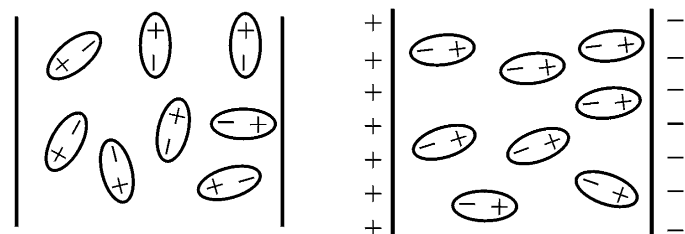


图 10 - 1 偶极子在电场中取向

$$\mu_2 = \frac{\mu_0^2}{3kT}E_1 \tag{10-2}$$

取向极化率 α_μ 为取向偶极矩 μ_2 与$\epsilon_0 E_1$ 的比值，即

$$\alpha_\mu = \frac{\mu_0^2}{3kT\varepsilon_0} \tag{10-3}$$

分子各种极化作用所产生的总偶极矩 μ 为 μ_1 与 μ_2 的加和：

$$\mu = \mu_1 + \mu_2 = \varepsilon_0\alpha E_1 \tag{10-4}$$

其中 $\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_\mu$，为总极化率。

除了变形极化和取向极化外，还有一种发生在非均相介质界面处的极化。它是在外电场作用下，介质中的电子或离子在界面处堆积造成的，称为界面极化。这种极化一般需时很长，从几分之一秒至几分钟，甚至更长。因此其测量要使用低频技术。这种界面极化现象可用来研究高分子多相体系的界面行为。这里我们主要讨论变形极化和取向极化。

2. 介电系数及其与极化的关系

考虑一个如图 10 - 2 所示的平行板电容器，极板面积为 S，两极板间距离为 d，使 $S \gg d$，则极板电荷可看成是均匀分布的。当外加电压为 U 时，电场强度 $E = U/d$，它只同电压有关，同极板间是否有电介质无关。真空中两极板所带电荷密度分别为 σ_0 和$-\sigma_0$，它正比于电场强度，在国际单位制下有

$$\sigma_0 = \epsilon_0 E$$

在插入厚度为 d 的电介质后，介质极化产生束缚电荷，其面密度以 σ'表示，使两极板的电荷密度增加到$\pm(\sigma_0 + \sigma')$它同电场强度的关系为

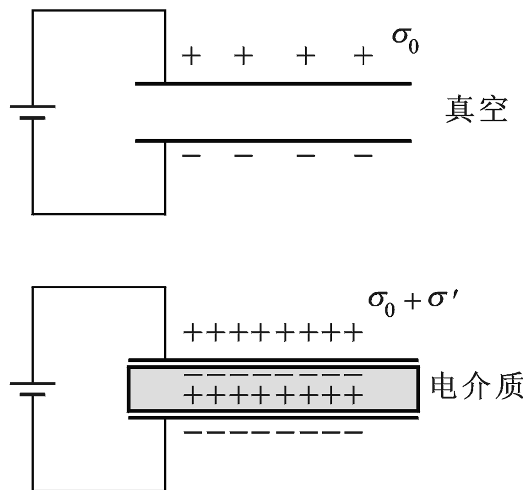


图 10 - 2 平行板电容器示意图

$$\sigma_0 + \sigma' = \epsilon E$$

式中∈为电解质的介电系数。联立两式中消去 σ_0 得

$$\sigma' = (\in - \in_0) E \tag{10-5}$$

令 $\varepsilon = \in / \in_0$，称为相对介电系数。在不致引起误会的情况下，也把 ε 简称为介电系数。它是一个无量纲量，真空中为 1，其他情况下大于 1。式 10 - 5)

$$\sigma' = (\varepsilon - 1) \in_0 E \tag{10-6}$$

因为面积为 S 的介质表面束缚电荷量为 $\sigma' S$，所以单位体积介质表面的束缚电荷量为 $\sigma' S/Sd) = \sigma'/d$。按照偶极矩的定义，它是表面束缚电荷的电量与距离即电介质的厚度 d 的乘积，因此单位体积介质的极化偶极矩为 σ'。另一方面，如果单位体积介质中有 N 个分子，由式 10 - 4) $N \in_0 \alpha E_1$。那么有

$$\sigma' = N \in_0 \alpha E_1 \tag{10-7}$$

对比式 10 - 6) 10 - 7) ε 与 α 成立以下关系:

$$(\varepsilon - 1) E = N\alpha E_1 \tag{10-8}$$

根据外电场 E 和局部有效电场 E_1 的联系，在气态介质、非极性液态介质以及极性分子与非极性溶剂形成的稀溶液介质中，可求得 B9)

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3} \alpha \tag{10-9}$$

这一关系称为 Clausius - Mosotti 方程，式中 M 和 ρ 分别为电介质的分子量和密度，N_A 为阿伏伽德罗常数。

极性电介质不能直接应用方程

溶质的极化率满足简单的加和性，则有

$$\alpha_1 f_1 + \alpha_2 f_2 = \frac{3}{N_A} \frac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2} \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{\rho_{12}} \tag{10-10}$$

式中下标 1，2 和 12 分别表示溶剂、溶质和溶液，f 表示摩尔分数。极性聚合物的极化率可由上式通过溶液和纯溶剂的极化率数值计算。所得 α_2 一般同溶液浓度有关，这是因为溶液中溶质分子之间相互作用不能完全消除的缘故。为了消除这种效应，需将结果外推到无限稀即 $f_2 \to 0$ 的情况。

3. 聚合物结构对介电系数的影响

电场中电介质的极化可分为电子与原子的诱导极化和固有偶极的取向极化，其中取向极化的偶极矩要比诱导极化偶极矩大，就是说，取向极化对极化度的贡献较大。只有极性分子才能发生取向极化，因此分子的极性大小是极化度的决定因素。由式

$$\alpha \propto \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = 1 - \frac{3}{\varepsilon + 2} \tag{10-11}$$

意味着 ε 与 α 有相同的变化趋势，所以分子的极性增加将使其介电系数增加。分子极性的大小同其组成有关，双原子分子的偶极矩是化学键的键矩，而多原子分子的偶极矩是各个键矩的矢量和。表 10 - 1 中列出了若干化学键的键矩的数值。

表 10 - 1　化学键的键矩(10^{-30}C·m)

化　学　键	键　　矩	化　学　键	键　　矩
C—C	0	C　N	4.7
C　C	0	C—F	6.04
C—H	1.3	C—Cl	6.2
C—N	1.5	C　O	8.0
C—O	2.3	C　N	10.3

高分子由数目众多的重复单元组成，重复单元的平均偶极矩可借助于键矩求出，而高分子的偶极矩是各单元偶极矩的矢量和。由于高分子可产生各种各样的构象，因此除刚性聚合物外，其他柔性高分子的偶极矩是各种构象偶极矩的平均值，其极性可由均方偶极矩$\langle\mu^2\rangle$
如果每个单元的偶极矩为$\overline{\mu}_0$，则含有 N 个单元的高分子链的均方偶极矩为

$$\langle\mu^2\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \overline{\mu}_{0i} \sum_{j=1}^{N} \overline{\mu}_{0j} \right\rangle = N\overline{\mu}_0^2 \quad 1 + \frac{1}{N}\sum_{i\neq j} \langle\cos\theta_{ij}\rangle \qquad (10-12)$$

式中 θ_{ij} 溪第 i 个偶极单元与第 j 个偶极单元在某种构象下偶极矢量的夹角。在极端情况下，当高分子只有一种各偶极单元取向彼此平行的构象时，整个分子的极性最大。这时有

$$\sum_{i\neq j} \langle\cos\theta_{ij}\rangle = N^2 - N$$

$$\mu = N \quad {}_0 \qquad (10-13)$$

高分子极性一方面同化学键的极性有关，另一方面要受到分子结构的对称性的限制。聚乙烯有很高的结构对称性，C—H 键的极性也很小，是非极性高分子；聚苯乙烯结构并不对称，但键矩很低，分子极性也不大；聚四氟乙烯 C—F 键极性很大，但由于分子结构的对称性使得整个分子不具有极性；这些聚合物都有较低的介电系数。聚三氟氯乙烯的 C—F 和 C—Cl 键极性不同，电荷分布不对称，所以介电系数要比聚四氟乙烯来得大。主链有不对称碳原子的聚合物，其电荷分布的对称性同立体构型有关。对于同一聚合物而言，全同立构的聚合物分子电荷最不对称，其介电系数较高，间同立构的介电系数较低，而无规立构的介电系数居中。

介电系数大小还同偶极子取向的难易程度有关。极性单元在高分子链中的位置不同时，介电系数可有很大差别。主链上的极性基团以及同主链刚性连接的极性侧基的活动性较小，而柔性极性侧基的活动性较大，后者将对介电系数有较大的贡献。

从整个分子链的活动性考虑，橡胶态与黏流态的聚合物要比玻璃态的介电系数大。例如聚氯乙烯的介电系数在室温下为 3.5，在玻璃化温度以上时将升高到 15；聚氯丁二烯的极性基团的密度约为聚氯乙烯的一半，但室温下因其处于活动性较大的橡胶态，使其介电系数比聚氯乙烯大得多。

支化、交联、拉伸等也对介电系数产生影响。支化通常使分子间相互作用减弱，使介电系数增高，而交联与拉伸则限制分子运动，使介电系数下降。

10.1.2　介电松弛

1. 极化过程

高分子电介质在电场中发生极化而在表面产生束缚电荷。前面我们讨论的实际是在极化平

衡态电荷密度、介电系数与电场强度的关系。仔细分析电介质在电场中的极化过程，可以想像，平衡态的束缚电荷不是瞬间产生的，而是随时间延长不断增加，最后达到平衡态。在交变电场中，极化过程当为电场变化频率的函数。从极化机理上看，变形极化速率较快，一般能够跟得上电场的变化，而取向极化松弛时间较长，需要一定的时间才能达到平衡，未必能完全跟得上电场的变化。考虑到这种束缚电荷密度的时间依赖性，把它分为两部分：

$$\sigma' \; t) = \sigma'_u + \sigma'_D(t) \qquad (10-14)$$

其中 σ'_u 为瞬时产生的束缚电荷密度，与时间无关；σ'_D 为随时间而变化的束缚电荷密度，足够长的时间后，达到平衡态的数值 σ'_{DR}。

设电介质瞬时介电系数为 ε_u，平衡态介电系数为 ε_R，根据方程

$$\sigma'_u = \;\; \varepsilon_u - 1)\epsilon_0 E$$

$$\sigma'_u + \sigma'_{DR} = (\varepsilon_R - 1)\epsilon_0 E$$

因此有

$$\sigma'_{DR} = (\varepsilon_R - \varepsilon_u)\epsilon_0 E \qquad (10-15)$$

从极化过程的动力学考虑，$\sigma'_D(t)$　　　　σ'_{DR}的速率与它偏离平衡态的程度成正比，于是有

$$\frac{d\sigma'_D(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} \;\; \sigma'_{DR} - \sigma'_D(t) \qquad (10-16)$$

τ^{-1}为比例系数。τ有时间的量纲，其数值越小，极化过程越快，因此可把它理解为取向极化的松弛时间。根据式 10-15)　　　10-16)

$$\tau \frac{d\sigma'_D(t)}{dt} - \sigma'_D(t) = (\varepsilon_R - \varepsilon_u)\epsilon_0 E \qquad (10-17)$$

在场强恒定为 E_0 的静电场中，求解上式得

$$\sigma'_D(t) = (\varepsilon_R - \varepsilon_u)\epsilon_0 E \;\; 1 - e^{-t/\tau}) \qquad (10-18)$$

考虑极化的依时性，介电系数也同极化时间有关。根据式 10-6)

$$\varepsilon \;\; t) = \frac{\sigma' \;\; t)}{\epsilon_0 E} + 1$$

结合上述分析得

$$\varepsilon \;\; t) = \varepsilon_R + \;\; \varepsilon_R - \varepsilon_u) \;\; ^{-t/\tau} \qquad (10-19)$$

2. 复介电系数、介电损耗

在交变电场中，电场强度可表示为

$$E^*(\omega, t) = E_0 e^{i\omega t}$$

这时 $\sigma'_D(\omega, t)$　　　　　　10-17)　　　　　　　　　　$e^{-t/\tau} \to 0$)

$$\sigma^*_D(\omega) = \frac{\varepsilon_R - \varepsilon_u}{1 + i\omega\tau}\epsilon_0 E^*(\omega) \qquad (10-20)$$

交变电场中介电系数由复数表示，是频率的函数。因为瞬时束缚电荷 σ'_u 的多少始终正比于电场强度，同频率无关，所以有

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_u + \frac{\sigma_D^*(\omega)}{\epsilon_0 E^*(\omega)} = \varepsilon_u + \frac{\varepsilon_R - \varepsilon_u}{1 + i\omega\tau} \qquad (10-21)$$

这一关系称为 Debye 介电色散方程。将 $\varepsilon^*(\omega)$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon''$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_u + \frac{\varepsilon_R - \varepsilon_u}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_R - \varepsilon_u)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{(\varepsilon_R - \varepsilon_u)\omega\tau}{\varepsilon_R + \varepsilon_u\omega^2\tau^2} \qquad (10-22)$$

这里 δ 为 ε^* 在复平面上的幅角　　10 - 7)　　10 - 3 为 Debye 介电色散曲线，可看到复介电系数同 ω 的关系与力学松弛中复柔量的变化规律类似。

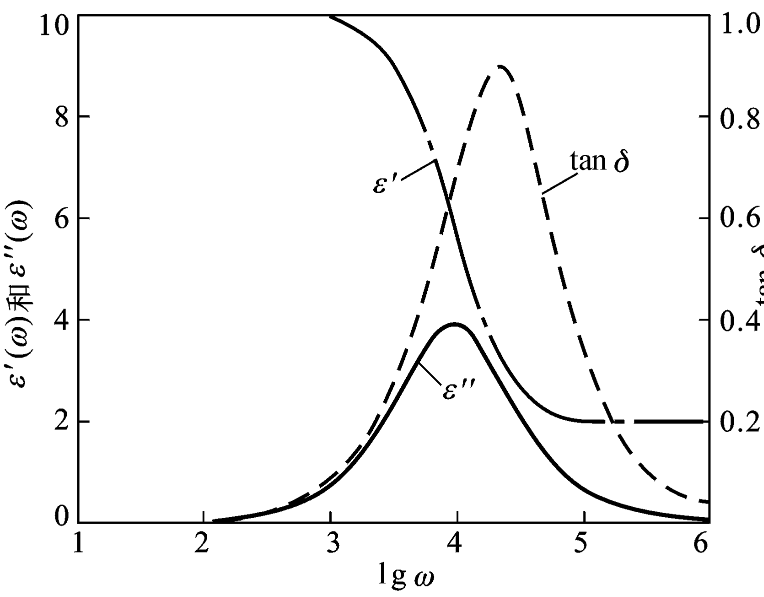


图 10 - 3　介电松弛的 Debye 图

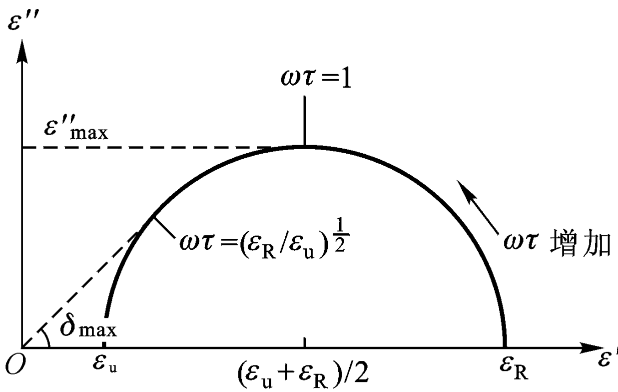


图 10 - 4　ε''与 ε'的 Cole - Cole 图

从 ε'和 ε''的表达式中消去 $\omega\tau$，可得

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_R + \varepsilon_u}{2}\right)^2 + \varepsilon''^2 = \left(\frac{\varepsilon_R + \varepsilon_u}{2}\right)^2 \qquad (10-23)$$

这是一个圆的方程，预期以 ε'对 ε''作图　　Cole - Cole 图)

际上高分子的分子运动具有多层次性，即使是同一运动单元的松弛过程，其运动模式也是多种多样的，可能不具有单一的松弛时间。这就造成了高分子的 Cole - Cole 图同 Debye 方程所预示的半圆发生偏离。为此从理论模型上或从经验出发提出了多种关于 Debye 理论的修正式。主要有 Cole - Cole 公式：

$$\varepsilon^* = \varepsilon_u + \frac{\varepsilon_R - \varepsilon_u}{(1 + i\omega\tau)^\alpha} \quad (0 < \alpha \le 1) \qquad (10-24)$$

Davidson　- Cole 公式：

$$\varepsilon^* = \varepsilon_u + \frac{\varepsilon_R - \varepsilon_u}{1 + \quad\omega\tau)^\beta} \quad (0 < \beta \le 1) \qquad (10-25)$$

Scaife 公式：

$$\varepsilon^* = \varepsilon_u + \frac{\varepsilon_R - \varepsilon_u}{[1 + (i\omega\tau)^{1-a}]^b} \qquad (10-26)$$

它在 a 和 b 分别为零时即分别还原为前两个公式。图 10 - 5 是尼龙 - 610 的 Cole - Cole 介电图，它可由方程　　　　　　　　β值随温度升高而增大。图 10 - 6 是聚 2 - 氯代苯乙烯的 α松弛的 Cole - Cole 图。在实验条件下，不同温度的数值均落在同一曲线上，但曲线具有明显的不对称性，可由方程

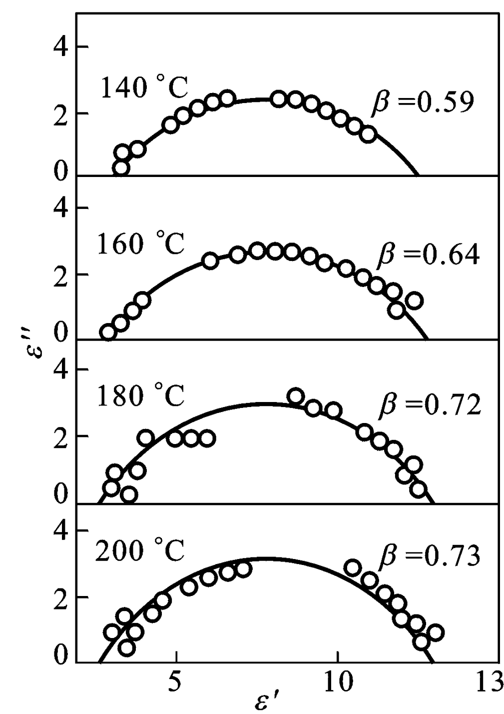


图 10 - 5　尼龙 - 610
(50％结晶)

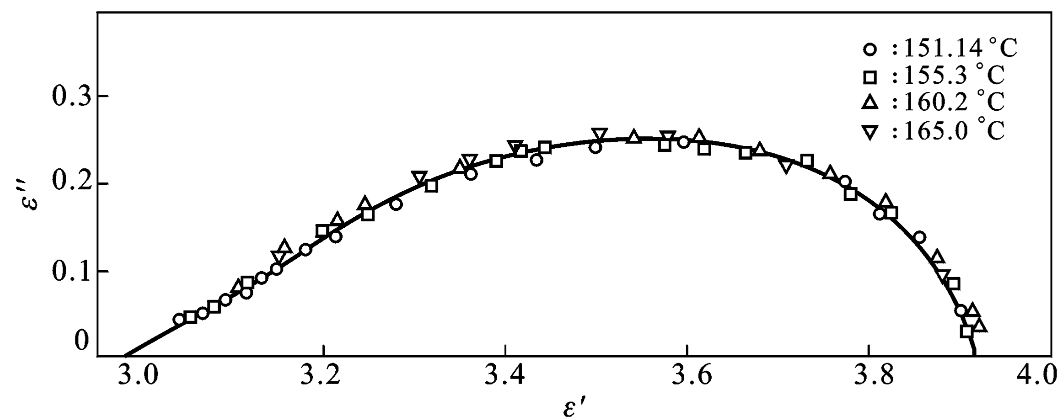


图 10 - 6　聚 2 - 氯代苯乙烯的 α松弛的 Cole - Cole 图

如果在电容器上外加一个交流电压 $U = U_0 e^{i\omega t}$，极板电荷 Q 将呈周期性变化而产生交流电流 I。对于电介质电容器，由电学知识可知:

$$Q = CU = \varepsilon^* C_0 U$$

$$I = \frac{dQ}{dt} = i\omega\varepsilon' C_0 U + \omega\varepsilon'' C_0 U \tag{10 - 27}$$

可见电容器的电流可分为两部分。第一部分电流 I_c 领先电压 90°相位，与真空电容器的电流同相位，相当于理想电容器的电流，电功率 $I_c \cdot U = 0$，不产生能量损耗；第二部分电流 I_r 与电压同相位，电功率为 $\omega\varepsilon'' C_0 U^2$，有能量损耗，相当于流过一个“纯”电阻的电流。交变电场中介质的介电系数及电流与电压向量的关系如图 10 - 7 所示。因为介电系数为复数，所以介质电容器中有电能损耗，这种电能损耗称为介电损耗。复介电系数实部 ε' 相当于静电介电系数 ε，它使电容电流增大　　　　ε 大于 1)

ε'' 则表示了介电损耗的大小，通常称之为介电损耗因数。介电损耗也可由损耗角的正切 $\tan\delta$ 表征，由定义可知它是电阻电流 I_r 与电容电流 I_c 的比值。

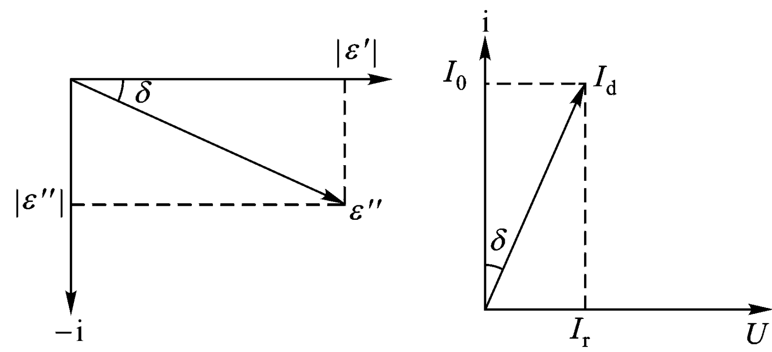


图 10 - 7　ε^* 及 I_d 与 U 的向量关系

发生介电损耗的原因在于电介质的交变电场下极化过程与电场发生能量交换，使一部分电能转化成热能。对于极性聚合物，偶极子取向需要一定时间，当它跟不上电场的

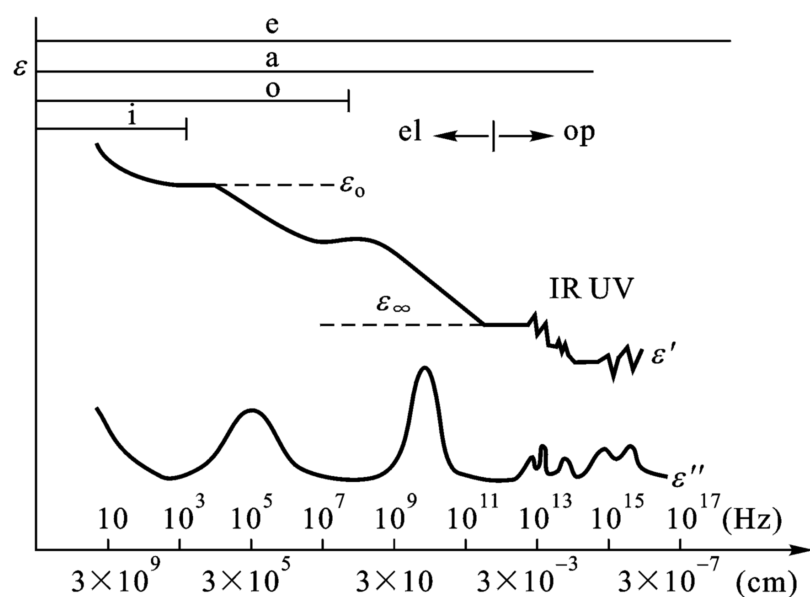
变化时，两者之间有一个相位差 δ，这时要有一部分电能用于克服偶极子取向受到的介质黏滞阻力从而发生介电损耗。在一定频率下，聚合物的介电损耗的大小同其结构有关。分子的极性越大，取向极化度就越大，介电系数和损耗因数也随之增大。尤其是 ε″增大得更突出，因此极性高分子通常有较大的 tan δ。另一方面，介电损耗同极性基团的活动性有关，在柔性侧基上的极性基团取向过程的阻力较小，相应的聚合物的介电损耗也要小一些。因而可望通过在非极性高分子骨架上引入柔性的极性侧基而获得介电系数较大且介电损耗不致太大的电介质材料，以满足制造特种电容器的要求。介电损耗并非总是有害的，也可以加以利用。利用聚合物的介电损耗可使之在电场中加热或对其进行高频焊接。

3. 介电松弛谱

高分子分子运动的时间与温度依赖性可在其介电性质上得到反映。借助于介电参数的变化可研究聚合物的松弛行为。在固定频率下测试聚合物试样的介电系数和介电损耗随温度的变化，或者在一定温度下测试试样的介电性质随频率的变化，可得同分子运动有关的特征谱图，称之为聚合物的介电松弛谱，前者为温度谱，后者为频率谱。

电介质极化过程与分子运动的难易有关。在一定频率下，温度很低时，分子运动困难，极化程度有限，因此 ε′和 ε″都较低。随着温度的升高，介质黏度下降，极化程度增大，当温度升高一定数值时，偶极既有较大程度的取向极化，又跟不上电场的变化，此时 ε′迅速上升、ε″出现极值。再进一步升高温度，偶极取向阻力将进一步减弱，偶极取向趋于同电场同步变化，ε′增至最大，ε″则要降低。同时，升高温度对取向极化还有一种与上述机理相反的作用：在高温下分子热运动加剧，将不利于偶极子的取向，或者说，促进偶极子的解取向，结果使取向极化率降低，这一效应可由方程 10 - 3)
电系数随温度的变化要视哪种作用占优势而定。一般来说，在不太高的温度范围内，取向作用占优势，介电系数随温度升高而增加；在温度很高时，解取向作用占优势，介电系数随温度升高而减小。

在一定温度下，聚合物介电性质同频率有关。当频率与取向松弛时间相匹配时，ε″出现极大值。而 ε′则随频率增加呈阶梯式下降，其降落区域与 ε″出现极值点相对应，这一频率范围通常称为反常色散区域。变形极化一般跟得上电场的变化，是一种谐振过程。但在光频的振动频率范围内，在红外区和紫外区的频率可分别与原子和电子的振动频率相当，发生共振吸收，造成能量损耗。图 10 - 8 所示为很宽的频率范围内 ε′和 ε″的变化。



e：电子极化；el：电频区；
a：原子极化；op：光频区；
o：取向极化；IR：红外区；
i：界面极化；UV：紫外区

图 10 - 8 ε′和 ε″与频率和波长的关系

极性聚合物带有固有偶极子，偶极子的取向极化过程伴随着分子运动过程。高分子的运动单元尺寸大小不同，运动模式各异，其松弛时间也不一致。不同尺寸的

运动单元及其协同运动对应于不同环境下的偶极子取向，因其受阻程度不同而在介电松弛谱上出现一系列损耗峰，介电系数则在相应的温度或频率下发生突变。这种现象同动态力学谱的复柔量的变化相似。习惯上按照介电损耗峰在谱图上出现的顺序从高温
次用 α，β，γ等命名　10 - 9 是聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA)
以看到存在两种运动机理的电学与力学响应。其中 α转变对应于玻璃化转变，对力学性能较敏感，β转变对应于酯基运动，对介电性能更敏感。

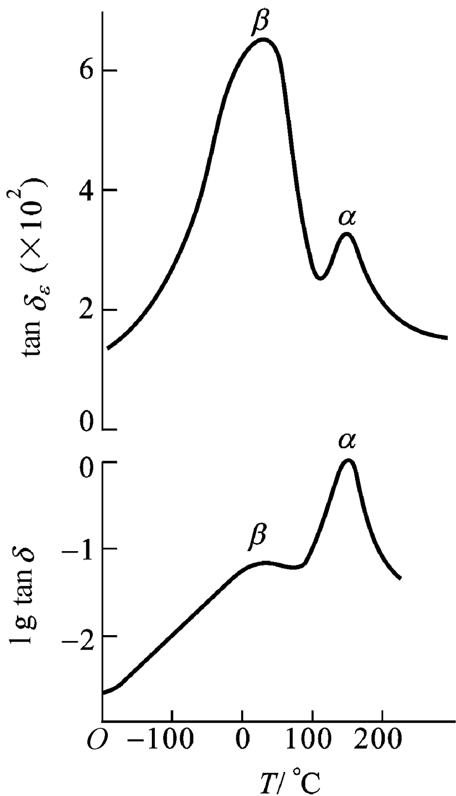


图 10 - 9　PMMA 的 $\tan\delta_\varepsilon$ (介电损耗正切)　tan δ
损耗正切)

理论上讲，非极性聚物只有变形极化，响应时间很快，电介系数很小，在通常的电频范围内几乎不发生变化，其分子运动难以在介电松弛谱上得到反映。实际情况并不如此，非极性聚合物仍能显示出清晰的介电损耗峰　10 - 10)
是由于轻微的氧化使分子链带有羰基、过氧基、过氧自由基和羧基等极性基团缘故。极性基团无规地分布在高分子链上，破坏了分子原有的电荷分布对称性，其数目虽然有限，但引起了介电性质的明显改变。就是说，微量的极性基团的引入损害了非极性聚合物应有的介电性能，同时使通过介电松弛研究其分子运动成为可能。

根据时 - 温对应关系可知，介电松弛谱的转变峰位置同电场频率有关，提高频率可使转变峰向高温移动。但是，不同尺寸的运动单元其运动活化能不同，运动单元的尺寸越小，活化能越低，其损耗峰移动的幅度也就越大。这将导致在低频下可分离的两相邻损耗峰在高频时在温度谱上相互叠加，甚至以单峰出现。从这种意义上说，在低频区研究高分子介电行为更有利于获得准确的分子运动信息。

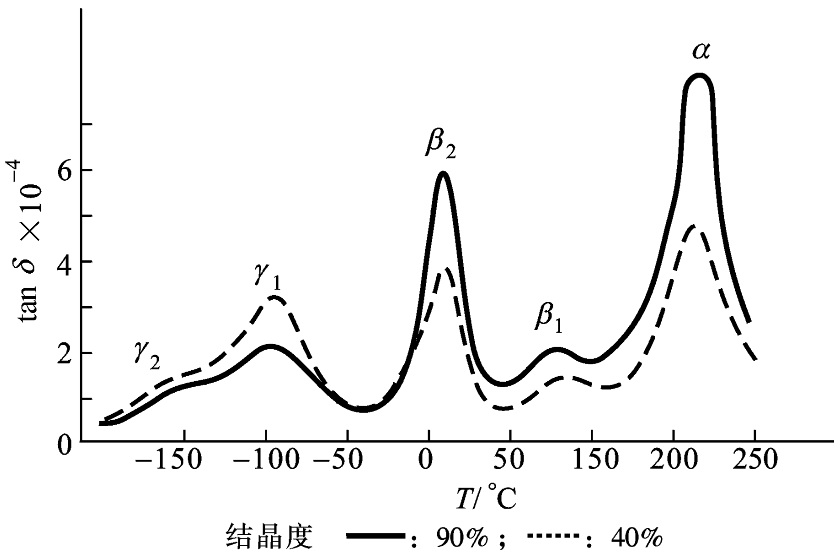


图 10 - 10　两种聚四氟乙烯试样的介电谱(1 kHz)

10.1.3　驻极体与热释电流

电介质在电场中要发生极化，极化了的电介质在撤掉外电场后又要回复到未极化状态，后

一过程称为去极化。通过改变环境冻结极化电荷，可使极化的电介质在外电场除去后停留在极化状态，或者说去极化过程十分缓慢以至于短时间内没有明显的去极化现象。这种具有长寿命的非平衡电偶矩的极化电介质称为驻极体。

极化与去极化速率同温度有关。在高温下极化平衡建立得较快，而在低温下则建立得较慢。因此可通过改变温度的方法制备高分子驻极体。具体步骤是：先将聚合物膜夹在两个电极板之间，升高到它的成型温度；然后施加外电场使聚合物极化；最后，在维持外电场使电介质保持极化状态的前提下冷却薄膜到低温，而后再撤掉电场，即得到聚合物驻极体。所用外电场的强度越高，驻极体的极化电荷的储存量越大。

因驻极体具有非平衡电偶矩，它有自发的去极化倾向。分子运动越容易，去极化过程也越容易进行。使驻极体的温度升高，将激发偶极子的解取向运动，促进驻极体向电偶矩为零的平衡态转化。去极化过程中将释放极化电荷，用微电流计可检测到电流。这种去极化过程中产生的电流称为热释电流(TSC)　　热释电流谱或去极化介电谱。由于分子运动的多层次性，使得热释电流在不同的温度区间出现与分子运动形式相对应的多个极大值。极值位置同聚合物的结构有关，而制备驻极体时的极化场强与温度只影响热释电流的大小，不影响极值位置，因此可通过热释电流现象研究高分子的分子运动。

图 10 - 11 所示为聚氯乙烯试样的热释电流谱。其中 α 峰对应于玻璃化主转变，β 峰为局部松弛模式。淬火试样预先有一定的去极化松弛，故热释电流强度较低。

聚合物通常呈宽广的松弛谱，各松弛峰之间可能相互交叠，交变电场频率越高，峰交叠倾向越大。TSC 法的一个突出特点是变温速率可控，从而得到相当于低频的松弛谱，并可采用分步去极化的办法分离部分交叠的松弛峰。图 10 - 12 的曲线 b 是一种氟塑料驻极体连续升温得到的热释电流谱。如果将同一试样分步去极化，在第一个峰过后迅速将试样冷却，然后再次进行升温去极化操作，则可得到曲线 a_1 和 a_2。可见采用分步去极化法能将重叠的松弛峰清晰地分成一系列单峰，以便于更好地研究松弛过程。

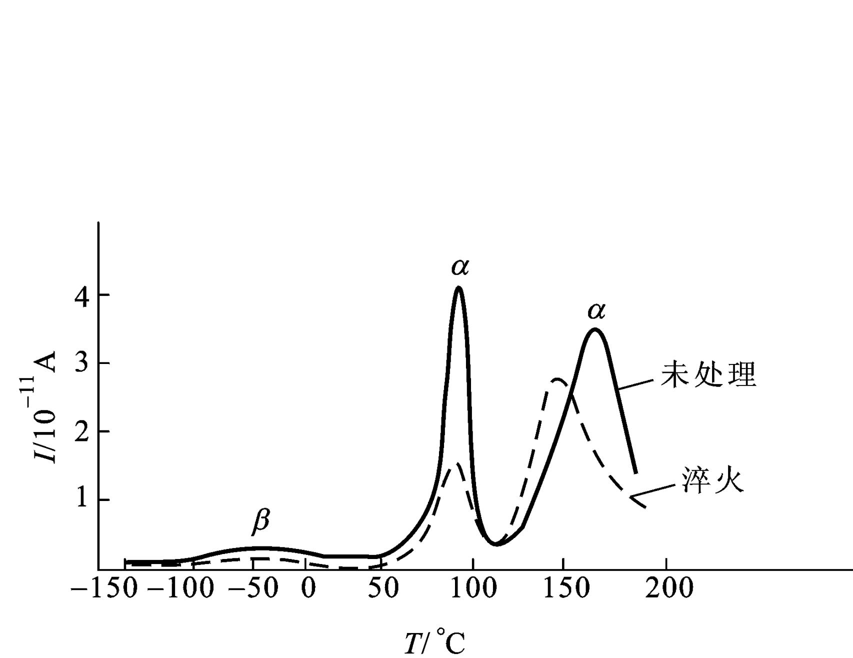


图 10 - 11　聚氯乙烯的去极化介电谱

(极化电场 10 kV/ cm，温度 150 ℃，加热和冷却速度 1 ℃/ min，虚线冷却速度 10 ℃/ min)

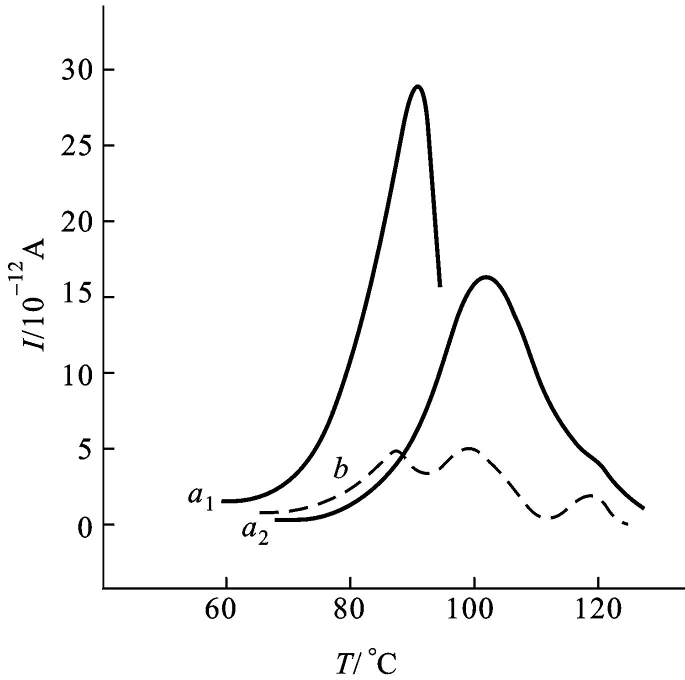


图 10 - 12　氟塑料的热释电流谱

(曲线 b 的电流坐标为 1×10^{-11} A)

热释电流谱可由去极化动力学进行理论描述。去极化速率按一级反应动力学处理应正比于极化电荷密度，即

$$\frac{\mathrm{d}\sigma'(T,t)}{\mathrm{d}t}=-\frac{\sigma'(T,t)}{\tau(T)} \tag{10-28}$$

这里 σ'表示电荷密度，它是时间与温度的函数，τ表示松弛时间，它同温度有关，在确定的温度下为常数。时间 t 和温度 T 的关系由升温程序决定，在等速升温时

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}=q$$

为一常数，结合式 10 - 28)

$$\frac{\mathrm{d}\sigma'(T,t)}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}\sigma'(T,t)}{\mathrm{d}t}\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T}=-\frac{\sigma'(T,t)}{q\tau(T)}$$

对上式进行分离变量积分得

$$\sigma'(T,t)=\sigma_0'\exp\left[-\int_{T_0}^{T}\frac{\mathrm{d}T}{q\tau(T)}\right] \tag{10-29}$$

去极化电流强度是电荷衰减速率的绝对值，根据式 10 - 28)　　10 - 29)

$$I(T)=\left|\frac{\mathrm{d}\sigma'}{\mathrm{d}t}\right|=\frac{\sigma_0'}{\tau(T)}\exp\left[-\int_{T_0}^{T}\frac{\mathrm{d}T}{q\tau(T)}\right] \tag{10-30}$$

偶极子的松弛时间与温度的关系一般可用 Arrhenius 公式表示:

$$\tau(T)=\tau_0\exp(E_a/RT)$$

式中 E_a 为活化能，R 为气体常数。这时有

$$I(T)=\frac{\sigma_0'}{\tau_0}\exp\left[-\frac{E_a}{RT}-\frac{1}{q\tau_0}\int_{T_0}^{T}\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)\mathrm{d}T\right] \tag{10-31}$$

将 $I(T)$　T 求导，并令其等于零，可得到电流极值处对应的 T_{max}符合下列关系:

$$\frac{q}{T_{max}^2}=\frac{R}{\tau_0 E_a}\exp(-E_a/RT_{max}) \tag{10-32}$$

可见 T_{max}同升温速率有关，以 $\ln(q/T_{max}^2)$　　T_{max}作图当为一直线，由斜率和截距可求出去极化过程的两个特征参数 E_a 和 τ_0。如果已知动力学参数和驻极体的电荷密度，则可应用上述理论来预期热释电流谱。这里需要说明的是，上述讨论的是单一的松弛过程，对于多个松弛过程叠加的情况需分成单峰后再分别处理。$\tau(T)$　　Arrhenius 关系，对于大尺寸运动的松弛行为，$\tau(T)$　　WLF 方程描述更合适。

第二节　聚合物的电导、电击穿与静电现象

10.2.1　材料的电导

电导是载流子在电场作用下在介质中的迁移。有机高分子一般是分子晶体和玻璃体，分子间堆砌由范德华力控制，电子云交叠较差，分子内即使存在可自由移动的载流子——电子或空穴，也很难进行分子间迁移，况且许多聚合物分子的电荷移动区域也是十分有限的，因此大部分高分子材料是电绝缘体。有时聚合物的微弱的导电性，往往是由于杂质引起的。聚合物的纯

度越高，其电导率越小。尽管如此，具有适当结构的高分子，特别是掺杂有提供电荷转移的小分子后，也可具有导电性，可达到半导体乃至金属导体的电导率。甚至还有人设计了高分子超导体的结构模型。

材料的导电性可用电阻率或电导率表征。电阻率越小或电导率越大，则导电性越好。根据欧姆定律，电阻定义为加在试样两端的电压与电流强度的比值，其单位为欧姆

$$R = \frac{U}{I}$$

电阻的大小同试样尺寸有关，与长度 h 成正比，与横截面积 S 成反比，因此用电阻率表示导电性，定义为

$$\rho = R\frac{S}{h} \qquad (10-33)$$

电阻率是材料的特性常数，单位为 Ω·m。电导率 σ 则定义为电阻率的倒数，单位为 $S \cdot m^{-1}$。按电阻率或电导率的大小，可把材料分为绝缘体、半导体、导体和超导体

表 10 - 2　导电性评价指标

材　　料	电阻/ Ω·m	电导率/ $S \cdot m^{-1}$
绝缘体	$10^{18} \sim 10^{7}$	$10^{-18} \sim 10^{-7}$
半导体	$10^{7} \sim 10^{-5}$	$10^{-7} \sim 10^{5}$
导　体	$10^{-5} \sim 10^{-8}$	$10^{5} \sim 10^{8}$
超导体	10^{-8} 以下	10^{8} 以上

有时需要分别表示材料表面和内部的不同的导电性，其指标为表面电阻率和体积电阻率。表面电阻率 ρ_s 为试样单位正方形表面上两刀形极板间的电阻。其测试如图 10 - 13 所示，由于要求电流在表面流过，所以横截面积蜕化为电极刀刃的接触长度 l，表面电阻率由下式计算:

$$\rho_s = R_s \frac{l}{b} = \frac{Ul}{I_s b} \qquad (10-34)$$

其单位为 Ω。体积电阻率的测量要使电流流过整个试样，计算公式与式 10 - 33)　　I_v:

$$\rho_v = R_v \frac{S}{h} = \frac{U}{I_v}\frac{S}{h} \qquad (10-35)$$

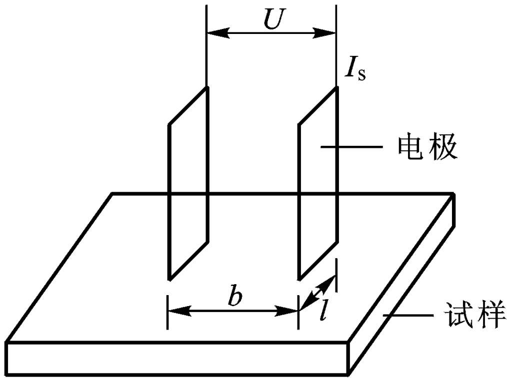


图 10 - 13　刀形电极示意图

实际测量时，试样可看成是由表面和体内并联的电路，测得的是 I_s 和 I_v 的加和，电阻为 $R_s R_v / \quad R_s + R_v)$

确结果。

从微观上看，材料的电导来源于载流子的定向迁移。载流子可以是电子、空穴，也可以是正负离子。导电性的好坏与载流子所带的电荷 q，迁移速率 v 及载流子密度 N 有关。其中迁移速率 v 正比于电场强度，其比例系数称为迁移率，以 μ 表示，它是材料的特征参数。对于单位立方体的试样　　1)

$$I_u = Nq\mu E \qquad U_u = E$$

由此得到微观量与宏观量 ρ 之间存在下列关系:

$$\rho = \frac{U_u}{I_u} = \frac{1}{Nq\mu} \qquad (10-36)$$

10.2.2　聚合物的结构与导电性的关系

高分子的化学结构是决定其导电性的首要因素。饱和的非极性高分子具有优异的电绝缘性能。它们的结构本身既不能产生导电离子，也不具备电子电导的结构条件。像聚苯乙烯、聚四氟乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯等都是众所周知的优良的电绝缘材料。电阻率可达 10^{16} Ω·m 以上。极性高分子的电绝缘性稍差。聚砜、聚酰胺、聚丙烯腈和聚氯乙烯等材料的电阻率约在 $10^{12} \sim 10^{15}$ Ω·m 之间。这些聚合物中的强极性基团可能发生微量的本征解离，提供导电离子。此外极性聚合物介电系数较大，降低了杂质离子之间的库仑力，使电离平衡移动，从而增加了载流子的浓度，因此极性高分子的电阻率比非极性高分子来得小。

聚电解质或聚离子的分子链上带有正电荷或负电荷，在溶液中它们可作为载流子导电
泳)
成绝缘的电沉积层，所以这类聚合物实际上难以形成持久性导体。利用聚离子溶液的临时导电性，可由电化学方法把聚合物沉积在金属制品上形成保护膜。工业上应用的电沉积涂料
漆)
阴极沉积，分别称之为阳极电泳漆和阴极电泳漆。所用溶剂通常为水。

带有共轭双键的高分子的 π 电子可作为载流子而赋予材料以导电性。早就发现具有芳环结构的有机分子的电阻率随 π 电子的活动区域增大而减小。按照这一趋势，具有相当大的 π 电子离域区的共轭高分子的电阻率将会降得很低。实际上共轭高分子的电阻率下降幅度一般是有限的。因为要实现导电，电子不但要在分子内迁移，还必须实现分子间迁移，后者具有一定困难。同时，分子链本身也常带有结构缺陷，使 π 电子的分子内的活动区域减小。如聚乙炔、聚对苯等共轭高分子在很好的取向情况下也只能是半导体材料。

聚丙烯腈本身是电绝缘体，如果把它牵伸取向制成纤维，再通过加热分解脱氢可使取向纤维芳构化，形成共轭的梯形结构，产物称为黑 Orlon。它在纤维轴方向的电导率可提高到 10^{-1} S·m^{-1}。进一步加热则可脱去 N_2 和 HCN，最终能形成似石墨结构的碳纤维，电导率可高达 10^5 S·m^{-1} 数量级。聚硫化氮 $\text{-(SN)}_n\text{-}$ 是一种共轭的元素高分子，能够生成纤维状结晶，分子间排列紧密，有利于电子在分子间跨越，因此它有良好的导电性。室温下电导率可达 2×10^5 S·m^{-1}，并且发现它在超低温下

有机金属聚合物中含有金属离子，其 d 轨道能同有机配体的 π 电子轨道交叠，使分子内电子通道得以延伸，甚至可增加分子间的轨道交叠，从而使聚合物导电性增加。例如 1，5 - 二甲酰 - 2，6 - 二羟基萘二肟与二价铜的配位聚合物，其电导率可达 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ S·m^{-1}。聚酞菁金属螯合物如聚酞菁铜，具有二维电子通道的平面结构，电导率达 5 S·m^{-1}。当金属有机聚合物中的过渡金属存在混合氧化态时，电子可在不同的氧化态之间传递而形成电导。例如聚二茂铁原为绝缘体，当部分二价铁氧化成三价铁后，电导率可提高到 10^{-4} S·m^{-1}。

将可提供或接受电子的聚合物与小分子电子受体或给体掺杂，可形成电荷转移复合物，通过电子给体与受体之间的电荷转移而导电。这是研究较多的导电聚合物的类型。已发表的大多

数工作是以具有π共轭结构的聚合物同小分子电子受体掺杂。掺杂后的材料的电导率可有几个乃至十几个数量级的提高。某些体系已经得到了实际应用。图 10 - 14 列出了常见的共轭聚合物。表 10 - 3 中列出了若干典型的π共轭导电聚合物的电导率。

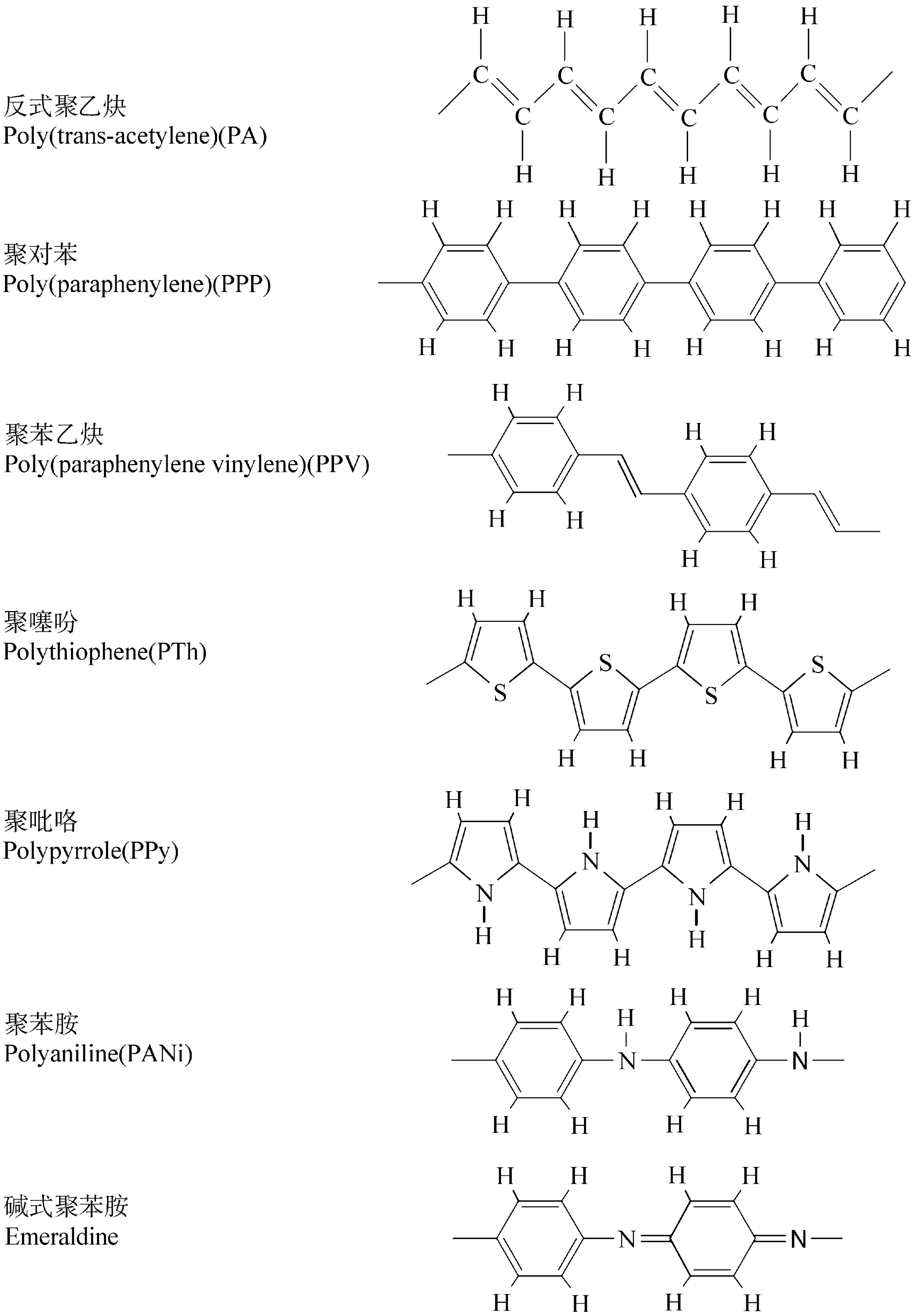


图 10 - 14　常见的共轭聚合物

(聚苯胺为非共轭聚合物)

表 10 - 3　典型的π共轭导电聚合物的电导率

聚　合　物	掺　杂　剂	电导率/ $S \cdot m^{-1}$
聚乙炔	I_2, AsF_5, $FeCl_3$, $SnCl_4$, Li^+, ClO_4^-, NR_4^+ 等	$10^5 \sim 2\times10^7$
聚噻吩及其衍生物	I_2, SO_3^{2-}, $FeCl_3$, $AlCl_4^-$, Li^+, ClO_4^-, BF_4^-, NMe^+	$10^2 \sim 6\times10^4$
聚吡咯及其衍生物	ClO_4^-, BF_4^-, SO_4^{2-}, I_2, Br^- 等	10^5
聚对苯	AsF_5, SbF_5, ClO_4^-, Na^+, Li^+ 等	$10^4 \sim 10^5$

续表

聚　合　物	掺　杂　剂	电导率/ S·m⁻¹
聚苯胺	ClO_4^-，BF_4^-，SO_4^{2-} 等	10^4
聚苯并噻吩	ClO_4^-，等	10^4
聚对苯乙炔	I_2，AsF 等	5×10^5
聚噻吩乙炔	I_2 等	2.7×10^5
聚双炔及其衍生物	无，I_2	$1\sim10^2$
一维石墨	无	$10^4\sim10^5$
聚苯硫醚	AsF_5	10^2

研究发现不具有共轭π键的顺式和反式聚异戊二烯和聚2，3-二甲基丁二烯经碘掺杂后电导率可从 10^{-11} S·m^{-1}提高到1～10 S·m^{-1}。这一结果改变了原来认为分子链上含有离域电子的聚合物方可获得导电性的观念。有趣的是聚丁二烯在掺杂碘后电导率却无明显变化，预示着取代侧基对促进电导有某种作用，原因尚待进一步研究。关于聚合物的导电机制方面已提出了多种理论模型，如孤子、极化子、双极化子等模型
一问题已超出了本书的限定范围。

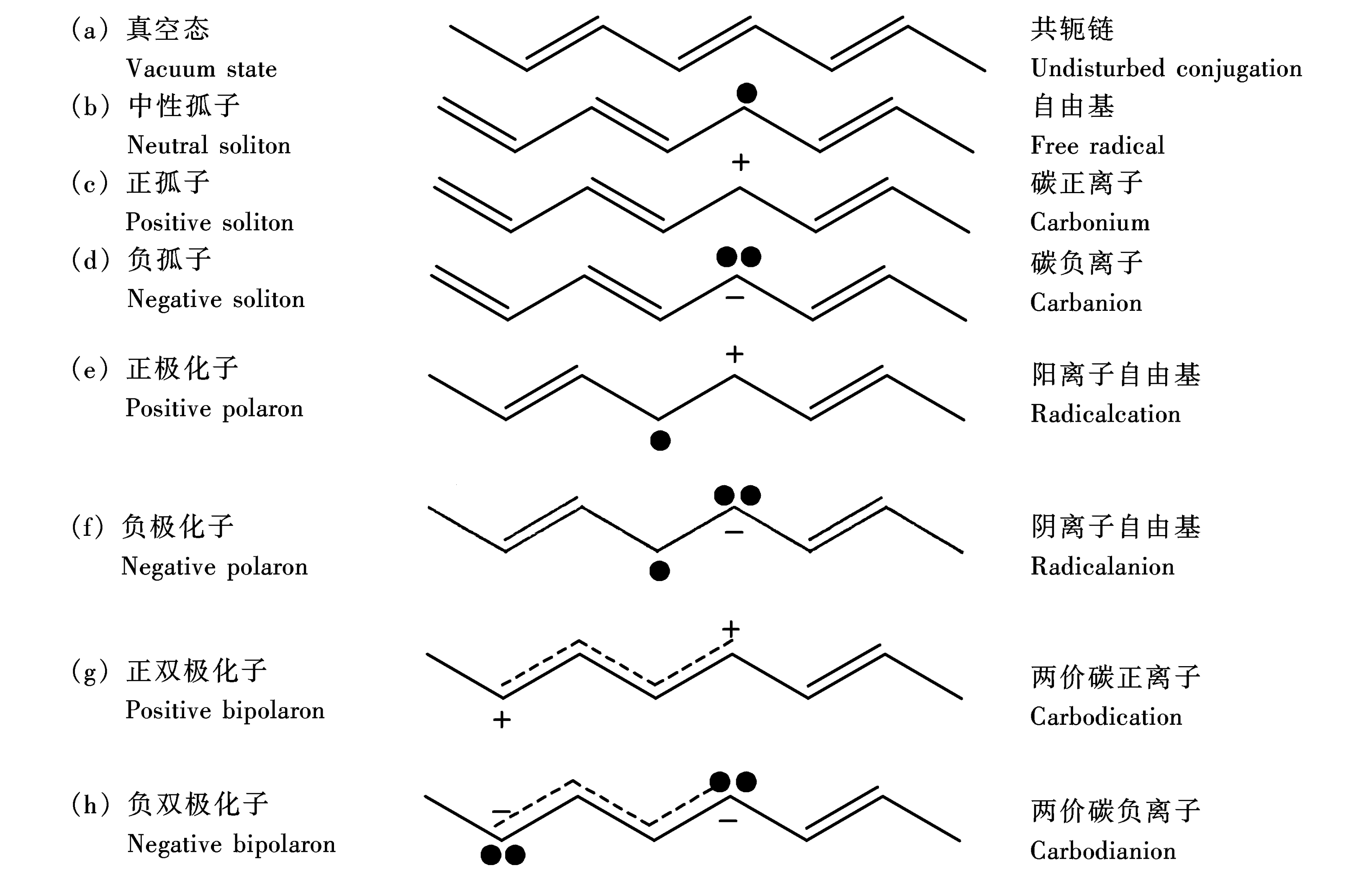


图10-15　聚乙炔链上的共轭缺陷

10.2.3　聚合物的电击穿

聚合物电绝缘性并不是绝对的。在弱电场中具有绝缘性的聚合物在强电场　^{7}～10^8 V·m^{-1})
材料的化学结构遭到破坏，发生聚合物电击穿。电介质的电压与电流的关系如图10-16所示，

曲线型状与应力 - 应变曲线相似,“屈服点”的电压 U_b 称为击穿电压，达到这一临界值后，即使电压不变，电流仍能继续增大，材料从介电状态变成导电状态。

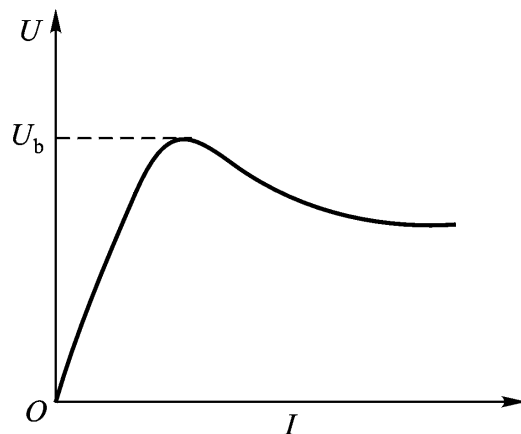


图 10 - 16　电介质的电流 - 电压关系示意图

击穿电压的大小同试样厚度有关，为此用击穿强度 E_b 作为绝缘材料的一项电性能指标，它定义为击穿电压与试样厚度 d 的比值

$$E_b = U_b / d \tag{10-37}$$

单位采用 $MV \cdot m^{-1}$。E_b 是材料所能承受电场强度的极限。虽然在 E_b 以上材料导电，但并不是说此时它可做导体用，因为材料的结构已经被击穿破坏。

聚合物的击穿破坏机理可分为本征击穿、热击穿和放电击穿等多种形式。

高分子电介质在弱电场中，电子载流子从电场中获得的能量在与周围环境的碰撞中消失掉，但是当电场强度升高到某一临界值时，电子所获得的能量将大大超过它们与周围环境碰撞所损失的能量，使得高分子发生电离，产生受激电子和离子。这些新生的载流子再通过与环境撞击产生更多的载流子。如此不断反复使载流子雪崩似的产生，导致电流急剧上升。如果材料中存在杂质，它们在外电场中更易电离，从而引发载流子的雪崩现象，使高分子材料击穿破坏。如果外电场在使聚合物发生载流子雪崩式剧增前能引起材料机械变形，则使材料发生电机械击穿。这类击穿形式通称为本征击穿或内部击穿。

偶极子在电场中取向极化要克服它所受到的粘滞阻力而消耗电能，这部分能量以热的形式同环境交换。如果材料的热量耗散不能抵消热量增加，聚合物内部温度将逐渐升高。温度升高又导致电导增大，电导损耗将产生更多的热量。如此恶性循环下去最终导致聚合物的破坏，这种击穿破坏称为热击穿。显然，热击穿一般发生在散热最不好之处。

热击穿行为同极化过程放出热量的速率和材料耗散热量的速率的相对大小有关。研究表明，前者正比于电压的平方，且与温度呈指数关系；后者则与温度呈线性关系、与电压无关。热击穿发生与否取决于电压和环境温度，可通过图 10 - 17 所示的生热与散热速率曲线的关系予以说明。生热速率曲线 Q_1 随温度的升高和电压的增大而越来越陡峭，散热速率曲线 Q_2 则为一直线。当外加电压较低时，例如 U_1，从图中可以看到，生热与散热线相交于 A, B 两点，在 A 点所对应的温度 T_A 以下，生热速率大于散热速率，电介质的温度将升高，温度上升到 T_A 时，两者平衡。因此温度将在 T_A 稳定下来。在 $T_A < T < T_B$ 时，散热占优势，结果电介质的温度要下降至 T_A。这两种情况下都不会产生热击穿。当温度超过 B 点对应的 T_B 时，生热占优势，致使温度不断升高，最终发生热击穿破坏。外加电压为 U_2 时，生热线与散热线有一个切点 C，这种情况为热击穿临界状态。$T < T_C$ 时，介质将升温至 T_C，T 一旦大于 T_C，介质温度就会不断上升而发生热击穿。U_2 就是发生热击穿的临界电压 U_b。对于 $U > U_b$ 的情况，

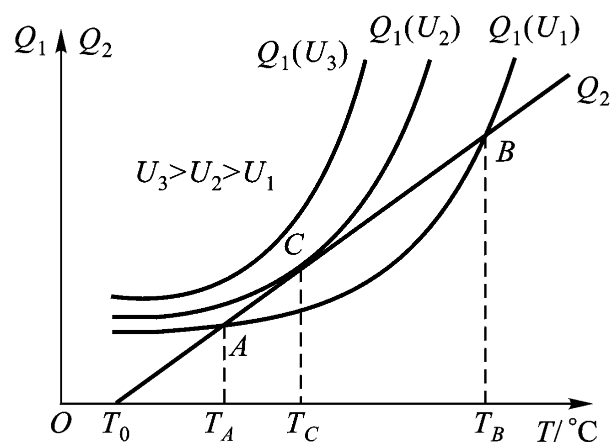


图 10 - 17　电介质的生热与散热速率曲线

热量总是要不断地积累而使材料击穿破坏。

聚合物绝缘材料因加工不善可在内部或表面造成气泡、裂纹等缺陷，加工完好的材料在长期使用中也可能因老化而在表面出现裂纹、小孔等而影响接触。在高压电场作用下，空隙中的气体很容易发生电离放电。放电时被电场加速了的电子和离子轰击聚合物表面可直接破坏高分子的结构，放电产生的热量可引起高分子的热降解，放电产生的臭氧、氮氧化合物等将使高分子氧化老化，从而进一步引起电导增加直到发生材料击穿。这种击穿称为放电击穿。因为气体的击穿强度比聚合物本身的击穿强度低得多，所以在实际应用中，特别是电介质在较低电压下长期工作时，气体放电造成的破坏更为突出。

聚合物的击穿强度不仅取决于它本身的结构，还随外界条件的不同而发生变化。由于各种外界因素作用，常使测得的击穿强度低于材料所应有的数值，有时外界因素的影响可比结构本身所起的作用更大。这些因素包括环境介质、物理状态、极板形状、温度、电压施加方式、电场频率、材料纯度等许多方面，使得不同环境下的材料表现出不同的击穿强度。为了比较测试结果，需要严格规定测试条件。即使如此，测得的也只是材料的工程数据，很难恰为材料的本征击穿强度。表 10 - 4 列出了若干聚合物的击穿强度的工程数据。可以看到，同一聚合物，其薄膜试样比体型试样的击穿强度高，这可能是前者比较均匀完善而后者易引入某种缺陷的缘故。

击穿试验是一种破坏性试验，为此在实际应用中常用耐压试验来代替它。在高分子制件上加上所要求的电压，经过一定时间后如果不发生击穿破坏，即认为是合格产品。这样就不必测击穿强度的具体数值了。

表 10 - 4　若干聚合物的击穿强度工程数据

聚　合　物	E_b/ MV·m^{-1}	聚　合　物	E_b/ MV·m^{-1}
聚乙烯	18～28	环氧树脂	16～20
聚丙烯	20～26	聚乙烯薄膜	40～60
聚甲基丙烯酸甲酯	18～22	聚丙烯薄膜	100～140
聚氯乙烯	14～20	聚苯乙烯薄膜	50～60
聚苯醚	16～20	聚酯薄膜	100～130
聚砜	17～22	聚酰亚胺薄膜	80～110
酚醛树脂	12～16	芳香聚酰胺薄膜	70～90

10.2.4　聚合物的静电现象

当两个固体表面相互接触时，因为它们的物理状态不同，电荷将发生再分配，把它们重新分开后将带有比接触前过量的正电荷或负电荷，这种现象称为静电现象。在聚合物工业中相同或不同材料之间的接触是十分普遍的，因而非常容易发生静电现象，使聚合物从电中性体变为带电体。

静电现象起因于物质在接触与摩擦时发生的电荷转移。电子摆脱原子核的束缚从材料表面逸出所需要的能量称为电子逸出功。物质的物理状态不同，其内部结构中电荷载体的能量分布也不同，从而造成了它们具有不同的电子逸出功。当两种聚合物接触时，逸出功较小的物质倾

向于失去电子而带正电，较大的则获得电子带负电。从介电系数上看，两种聚合物相互摩擦时，介电系数较大的聚合物一般要带正电。这是一般性的规律，在实际情况下，物质的形状、摩擦方式、压力等许多因素时常也对带电符号发生影响。因实验条件不同，有时会出现不同的结果。根据聚合物摩擦起电的电荷符号，可把它们排成一个序列。一些聚合物的起电顺序从正到负依次为

聚氨酯　尼龙-6　羊毛　蚕丝　粘纤　(皮肤)　纤维素　乙酸纤维素　聚甲基丙烯酸甲酯　聚乙烯醇缩甲醛　聚对苯二甲酸乙二酯　聚丙烯腈　聚氯乙烯　聚碳酸醋　聚氯醚　聚偏二氯乙烯　聚苯醚　聚苯乙烯　聚乙烯　聚丙烯　聚四氟乙烯

两种物质接触时，排在这一序列前面的物质要带正电，后面的带负电，两种物质的差距越大，所带电量也越多。

一般说，静电的积聚将给高分子的加工与应用带来不良影响。表面电荷能引起材料的个别部分相互排斥或吸引等静电作用，给一些加工工艺造成困难。例如吸水量不超过 5% 的干性聚丙烯腈在纺丝中纤维与导辊的摩擦所产生的静电荷若不能及时消除，可使纤维的梳理、纺纱、牵伸、加捻、织布和打包等工序难以进行。此外，因为表面静电很容易吸附灰尘或水汽，常使产品质量受到损害。例如吸尘现象会直接影响电影胶片的清晰和唱片与录音带的音质。静电放电可引起照相底片感光而使产品报废。更为严重的是，静电作用有时可影响人身或设备的安全，特别是在有易燃易爆品的场合中，其危险性更大。

聚合物在接触与摩擦中的静电荷是不断产生又不断漏泄的，实际观察到的是两个过程动态平衡下的静电。带静电的聚合物在放置过程中将会缓慢地使静电消失。人为消除静电的途径在于限制静电的产生或使电荷尽快漏泄掉，主要是从后一方面着手。实际工作中常采用反电荷中和、电荷表面传导和内部传导三种方法。反电荷中和主要依靠空气中的反电荷带电粒子与聚合物表面电荷的相互作用。根据尖端放电原理制成的高压电晕式静电消除器已在化纤、薄膜、印刷等领域中得到应用。在不允许有电火花出现的场合中，可采用辐照使气体电离的方法中和消除静电。为了增强电荷沿表面的传导，广泛采用抗静电剂，它们是胺类、季胺类、吡啶盐、咪唑衍生物等离子和非离子型化合物。通常把抗静电剂喷涂或浸涂在聚合物表面上以提高表面导电性。有时为了延长作用时间，可把抗静电剂同聚合物混合，让它慢慢地向表面扩散以消除静电。水的电导率较大，使聚合物在潮湿环境下形成水表面层，或者在聚合物表面涂上或接枝上表面活性剂等吸湿物质以吸收空气中的水分，可大大增加表面电导，从而达到防止静电荷积累的目的。一般来说，表面电阻率小于 10^{11} Ω·m 时可有良好的抗静电效果。如果增加材料本身的导电性，则静电荷可通过材料内部漏泄掉。通常电阻率小于 10^{7} Ω·m 的聚合物，静电荷漏泄很快，不会产生积聚。材料中加入炭黑或导电纤维等物质时，可有效地增强抗静电能力。

聚合物静电现象并非总是有害的，也可合理地加以利用。例如，为了防止环境污染和方便运输与储存等目的，人们开发了无溶剂的高分子粉末涂料，它不能用通常的方法涂装，而是使聚合物粉末颗粒带电，通过静电喷涂技术，实现粉末涂料的涂敷。又如静电复制、静电记录等

技术也是利用了静电现象。

第三节　聚合物的光学性质

10.3.1　光折射与非线性光学性质

光入射到透光介质中时光路要发生变化

折光指数 n 表征，定义为

$$n=\frac{\sin\ i}{\sin\ r}=\frac{\sin\ r'}{\sin\ i'} \tag{10 - 38}$$

折光指数具有波长依赖性，不同波长的入射光在介质中要发生色散。在指出折光指数时，应同时标出光的波长。图 10 - 19 所示为聚甲基丙烯酸甲酯的折光指数随波长的变化，随波长的增加，折光指数下降。

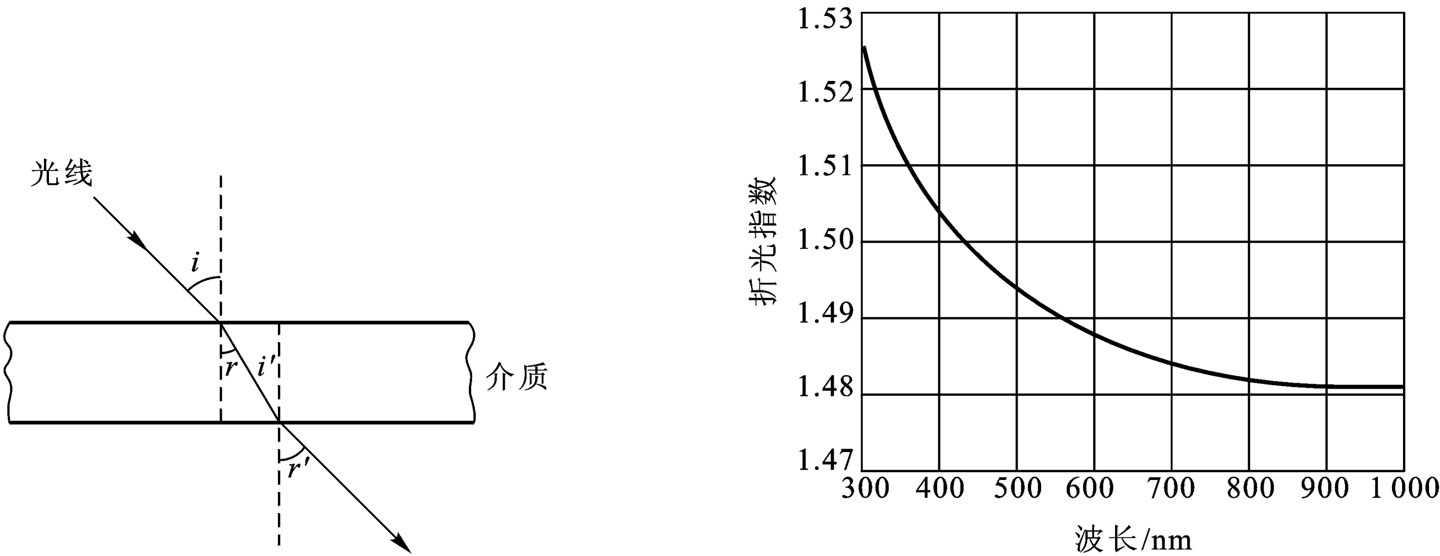


图 10 - 18　光在平板介质中的折射　　图 10 - 19　聚甲基丙烯酸甲酯的折光指数与光波波长的关系

光波是一种电磁波，因而使介质分子极化。极化作用的结果使光的传播速度降低。折光指数是真空中光速与介质中光速的比值，其大小同介质的极化率有关。由电磁理论可导出

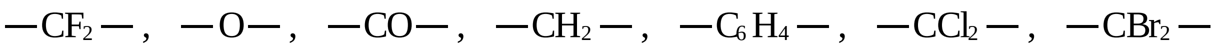
$$\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{N_A}{3}\frac{\rho}{M}\alpha \tag{10 - 39}$$

称为 Lorentz - Lorentz 公式。它同方程

系数之间具有简单的关系：

$$n^2=\varepsilon_u \tag{10 - 40}$$

光频区的分子极化是电子极化与原子极化，极化率增加既使介电系数增加，又使折光指数增大。严格地讲，极化率的大小与极化基团及其所处的微观环境有关，实验上测得的是它的平均值。折光指数是平均极化率与分子堆砌紧密程度的函数。从分子链的化学组成来看，折光指数一般按下列顺序增高：



$—CF_2—$，$—O—$，$—CO—$，$—CH_2—$，$—C_6H_4—$，$—CCl_2—$，$—CBr_2—$

高分子是高度不对称的，其极化作用具有方向性。在分子的轴向和横向有不同的极化率，

因而折光指数也不相同。这种现象称为光的双折射。无定形聚合物的分子链段呈无规分布，宏观上没有双折射现象，表现为光学各向同性。但是，取向与结晶聚合物由于微观上的结构不对称性而表现出双折射效应。取向高分子在取向方向与垂直于取向方向的折光指数之差$(n_{/\!/}-n_{\perp})$

测定球晶的外观形状与大小。

光波作为一种电磁波使介质极化一般是一种谐振过程。在较低的电场强度下，极化偶极或极化强度正比于电场强度，但在电场强度很高时，两者有非线性关系。一个原子或分子，其极化强度的一般表达式为

$$P=\epsilon_0(\alpha E+\beta E^2+\gamma E^3+\cdots) \tag{10-41}$$

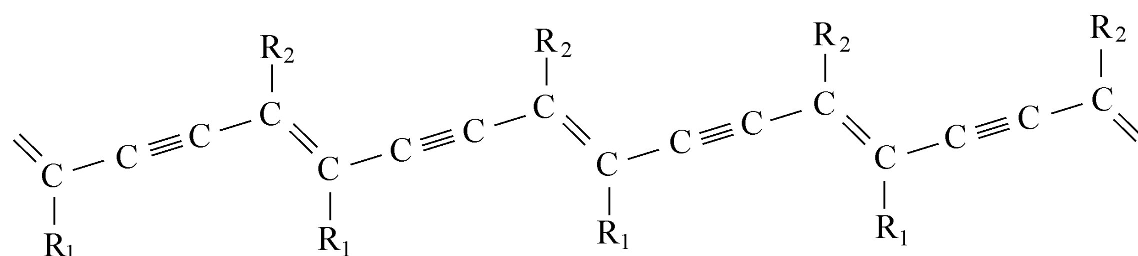
对宏观材料有

$$P=\epsilon_0(\chi^{(1)}E+\chi^{(2)}E^2+\chi^{(3)}E^3+\cdots) \tag{10-42}$$

式中 α 和 $\chi^{(1)}$ 分别为微观和宏观的线性极化率，β、$\chi^{(2)}$ 与 γ、$\chi^{(3)}$ 等则分别为微观与宏观的高阶极化系数或称为非线性系数。普通光波的场强很弱，高次项很小，极化强度与场强呈线性关系。在场强很大时，物质将表现出非线性光学行为。例如激光通过石英晶体时，除了透过原来频率的光线外，还可观察到频率是入射光频率的二倍的倍频光线，这就是二阶极化系数不为零、产生非线性光学效应的缘故。这种具有非线性光学行为的材料称为非线性光学材料。非线性极化系数的大小与分子结构有关，凡是有利极化过程的进行以及提高极化程度的结构因素都使非线性系数增加，同时偶次项系数不为零要满足电重心不对称的结构条件。凡是具有对称性结构的材料无论它们多容易极化、极化程度多么高，方程 10-41) 10-42)

零，奇次项则不受对称性限制。

非线性光学材料的早期研究主要集中于无机材料和小分子有机晶体。高分子非线性光学材料同无机材料和小分子有机晶体相比，有环境稳定性好和易于加工等许多优点，因而越来越引起关注，可望在光电调制、信号处理等许多方面获得应用。高分子二阶非线性光学材料的制备主要是把本身具有较大的 β 值的不对称性共轭结构单元连接到高分子链侧上或直接与高分子材料掺杂，通过电晕或直流电场将其制成驻极体以便使整块材料具有宏观不对称性，即得到二阶非线性光学材料。三阶非线性系数对电结构对称性没有要求，因此关键是设计分子结构使其电子易于流动和有很大程度的极化。目前研究得较广泛的是聚双炔类聚合物:



这里 R_1 和 R_2 是结构相同或不同的取代基团。

10.3.2 光的吸收与反射

光从物质中透过时，透射光强 I 与入射光强 I_0 之间的关系由朗伯 - 比尔定律描述:

$$I=I_0\exp(-ab) \tag{10-43}$$

式中 b 是试样的厚度，a 是物质的吸收系数，它是材料特征量，通常与波长有关。大多数高分子材料在可见光范围内没有特征的选择吸收，吸收系数 a 的值很小，因此具有透明性。典型的材料如玻璃态的聚甲基丙烯酸甲酯，在 360～1 000 nm 波长的范围内，除了一部分光反射外，绝大部分

璃态聚合物均有类似的透光性。

高分子的颜色由其本身结构、表面特征及其所含其他物质有关。聚合物的玻璃体通常是无色透明的；配位高分子因金属离子的配位键的电子跃迁能量恰好在可见光频率范围内而呈现出颜色；部分结晶的聚合物含有结晶和非晶两相，由于光散射使其透明性下降而呈现乳白色。聚合物材料的颜色一般是由于加入染料、颜料或含有某些杂质造成的。对于非晶聚合物，如果加入具有相容性的染料，即成为有色透明材料；加入不相容的颜料，则成为有色不透明材料。非晶共混物的透光性同聚合物的相容性有关。对于热力学相容的共混体系或者热力学不相容但有较高程度的相容性以至于微相尺寸小于光波波长的共混体系均具有透明性；而微相尺寸大于光波波长的不相容共混物则要发生光散射现象使其呈乳白色，不具透明性。因此根据简单的透明性试验可对共混物的相容性好坏做出判断。但要注意的是，两相体系的透光性同两相的折光指数有关，如果两相的折光指数相等或非常接近，那么即使微相尺寸大于光波波长，材料仍然透明。利用这一性质，可设计透明的高分子多相材料。

根据可见光的互补原理，透明物质呈现颜色表明具有对应的互补部分光波的吸收。如果对所有波长的光线都有很大吸收，则呈现灰色乃至黑色。图 10 - 20 示意了不同颜色的材料的光吸收情况。

从微观上看，高分子的化学结构是不对称的，同分子极化具有方向性的情况类似，不对称分子在不同方向的光吸收率也是不一样的。这种现象称为二向色性。若三个主方向上的吸收系数以 a_1，a_2 和 a_3 表示，则二向色性可由两个系数之差表征。宏观材料光吸收的二向色性表现为吸收系数具有方向依赖性。二向色性与分子排列有关。分子链呈无规取向的聚合物试样中，各个分子的微观二向色性彼此抵消，因此宏观上表现为光学各向同性。对于取向态聚合物，宏观结构是各向异性的，但在可见光区聚合物的吸收系数很小，故二向色性也难以表现出来。在红外区，高分子的原子振动对光波有选择性吸收，因而取向高分子表现出红外二向色性。取向程度越高，宏观上结构不对称性越大，平行于振动基团取向方向的吸收系数与垂直于振动基团取向方向的吸收系数的差别也越大。因此可由红外二向色性评价高分子的取向程度

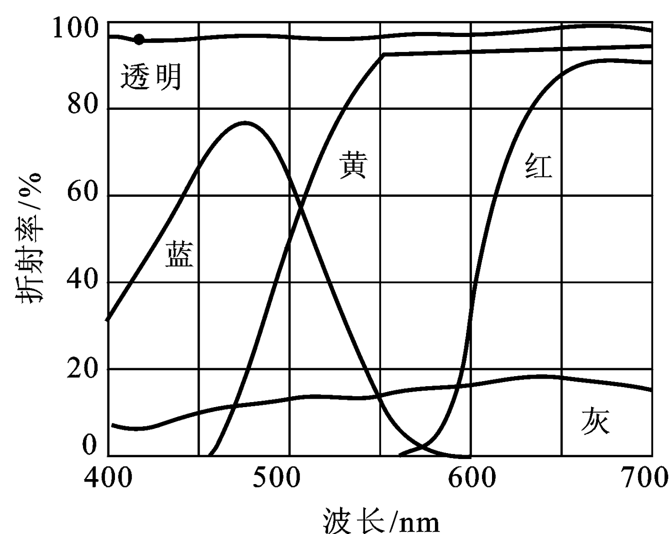


图 10 - 20 光透射与物体的颜色

合，则高分子的取向可引起染料分子的取向，复合物在可见光区可出现二向色性，从而提供了一种通过染色来研究聚合物取向的可见光二向色性法。取向的聚乙烯醇与碘形成的复合物具有极高的可见光二向色性，用这种材料制成薄片，在光波波长为 0.5 μm 时，垂直与平行于取向方向的透光率分别为 55%和 0.000 2%，是很好的偏振片。

照射到透光材料上的光线，除了入射外，还有一部分在表面发生反射。反射角与入射角相等

$$R = \frac{I_0}{2}\left[\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} + \frac{\tan^2(i-r)}{\tan^2(i+r)}\right] \qquad (10-44)$$

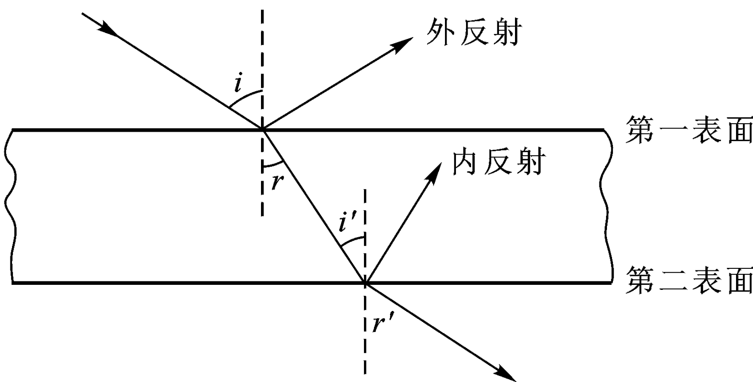


图 10 - 21　光在界面的反射示意图

因为折射角 r 可表示为折光指数的函数:

$$r = \text{arc sin}\quad i/\ n)$$

所以，反射光强 R 同折光指数和入射角有关。对于确定的材料 n 一定)　　　　i 的增大而增加。对于垂直入射，$i = 0$，R 最小，由式 10 - 44)

$$R_{垂直} = I_0 \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \qquad (10-45)$$

随 n 的增大 R 值增加。高分子固体的折光指数平均约为 1.5，可计算出垂直入射时反射光强约占入射光强的 8%。

通过第一表面进入到介质中的入射光并不能完全透过，除了吸收外还要在第二表面发生内反射　　10 - 21)

光密介质进入到光疏介质中，r'恒大于 i'，所以可实现在 i'小于 90°的前提下使 $r' = 90°$，这时光线完全不能透出，产生全反射。令 $r' = 90°$，由折光指数的定义得到全反射的临界条件为

$$\sin i'_c = 1/\ n \qquad (10-46)$$

根据全反射原理，在吸光性极小的光学纤维中，只要使传播光线对表面的入射角不小于 i'_c，它就不会穿过表面，因此可实现在纤维弯曲处不发生光透射损失。这是光导纤维应用的基础。

第四节　聚合物的稳定性

10.4.1　聚合物的热稳定性

聚合物材料同金属材料相比，耐高温性能较差是限制其应用的主要问题之一。聚合物的热稳定性可分为物理结构的稳定性与化学结构的稳定性两个方面。这两方面的结构变化都直接影响到材料的物理性能，但后一种变化是不可逆转的，破坏性更大。从物理变化上看，聚合物受热时要发生软化和熔融；从化学变化上看，聚合物在热及其与环境的共同作用下要发生环化、交联、降解、氧化、水解等结构变化。关于聚合物的结晶、熔融及玻璃化转变等物理过程同结

构的关系已经做了介绍

1. 受热时的结构变化

高分子的结构变化可导致材料性能的劣化。在 T_g 和 T_m 以上的温度下，聚合物劣化速度加快，进一步受热就发生热分解。

根据结构变化特征，高分子材料的热分解可分为三种形式：

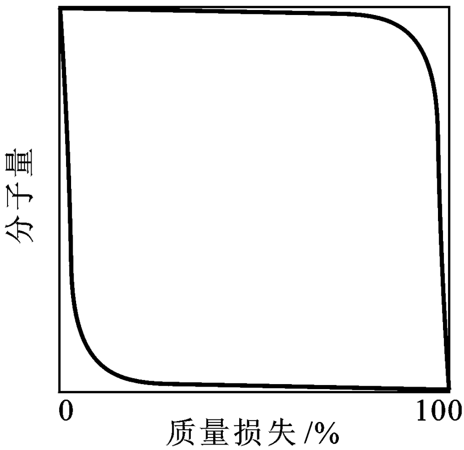
第一种形式是链式分解，其特点是先在高分子链端或其他薄弱点生成自由基，并由此开始引发自由基式链锁降解，连续地生成单体，常形象地称为开拉链降解。主链上含有季碳原子的聚合物大都发生这类降解作用，因为所形成的叔碳自由基比较稳定。表 10 - 5 中列出了一些聚合物的热降解产物中的单体产率。

表 10 - 5　一些聚合物热降解时的单体产率

聚　合　物	单体产率/ %	聚　合　物	单体产率/ %
聚甲醛	100	聚环氧乙烷	4
聚 α - 甲基苯乙烯	100	聚环氧丙烷	3
聚四氟乙烯	96	聚丙烯酸甲酯	1
聚甲基丙烯酸甲酯	95	聚丙烯腈	0
聚甲基丙烯腈	85	聚丙烯	0
聚间甲基苯乙烯	45	聚乙烯	1
聚苯乙烯	41	聚甲基丙烯酸特丁酯[a]	0
聚三氟氯乙烯	26	聚氯乙烯[b]	0
聚异丁烯	20	聚醋酸乙烯酯[c]	0
聚丁二烯	20		

a：异丁烯产率高；b：氯化氢产率高；c：醋酸产率高。

第二种形式是无规断链，分子链随机地发生异裂或均裂。例如聚乙烯、聚丙烯等材料的热降解就属于这种形式。分解作用最终可不生成单体或单体产率不高。从分子量变化上看，开拉链分解是链式聚合的逆过程，聚合物的分子量变化不大，直到裂解终了阶段分子量迅速下降；而无规裂解反应类似于逐步聚合的逆过程，开始阶段分子量迅速下降，分布变宽。图 10 - 22 示意了降解过程中聚合物的分子量变化。实际上，聚合物的热降解可能同时存在多种形式，分子量变化介于两种极端情况之间。



顶线为链式解聚；底线为无规断链

图 10 - 22　降解聚合物的分子量与质量损失的变化关系

第三种形式是侧基分解，它是在主链不断裂的前提下发生的小分子消除反应。典型的实例是聚氯乙烯，它在降解时沿分子链相继脱出氯化氢，主链结构因此发生变化，产生共轭双键。聚乙烯醇降解的初期阶段发生脱水作用，聚丙烯腈成环后的脱氢芳构化等都属于伴随有主链结构变化的侧基消除降解。如果侧基较大，也可能发生侧基自身脱去而不改变主链结构。例如聚甲基丙烯酸特丁酯，虽然主链上有季碳原子，但是侧基是更容易消除的基团，优先分解成异丁烯和羧基侧基，这一过程是无规进行的。

热能不但能使分子链断键，还能使分子链交联。由于高分子扩散较慢，断裂了的分子链还有很多机会重新偶联到一起。交联作用使高分子链间生成化学键而使分子量增加，适度交联可改善高分子的力学性能和耐热性，但过分交联则使材料发硬、发脆，同样使性能破坏。在许多聚合物中，降解和交联作用几乎同时发生，当其中一种效应起主要作用时，材料就或因降解而破坏或因交联而发硬变脆。

高分子材料有两种受热情况，一是材料加工过程中的高温环境，一是在使用中受到热的作用。材料本身的热稳定性对加工工艺提出了要求，对使用温度做了限制。原材料总是要加工后方能使用，加工过程对聚合物造成的破坏通常是难免的。实际上对于加工工艺不一定要求它不改变聚合物结构，但必须使加工后的产品性能满足应用要求。

高分子的热稳定性和热破坏机理还受周围环境的影响。受热环境可分为有氧气存在和真空或惰性气体中受热两种情况。在空气中，氧的影响十分突出，聚合物的热分解一般为热氧化分解，对此后面还要进行讨论。在无氧的环境中，材料的稳定性一般比有氧时要好一些，但也可造成热对材料的直接破坏。在空间技术中使用的聚合物以及在与氧隔绝的方式下加工的聚合物的热分解就属于这种情况。

2. 热稳定性的评价

聚合物的热稳定性可通过试样在受热条件下的力学性能或其他性能的变化、质量的变化和分子结构的变化等三个方面进行评价。在一定温度范围内，高分子材料的性能可以不发生明显变化，或者能够维持一段时间。有时材料只在短时间内受热，因此后一种性质也是很宝贵的。从性能上评价聚合物的热稳定性，可把材料能够相对长期使用的温度上限或在一定温度下材料性能能够维持的时间上限作为评价指标。高分子发生热分解时，因为小分子的挥发而产生质量损失，可由此评价聚合物的热稳定性。热失重分析是一种研究高分子热性能的重要手段。由质量法评价热稳定性的具体指标有：热失重速率、在一定温度下的质量 - 时间曲线、在一定升温条件下的质量 - 温度曲线以及一定时间间隔内试样质量损失到某一特定值
度等。性能测试和质量分析方法具有方便、直观的特点，因而在高分子热性能研究中广泛应用。但是欲了解高分子的降解机理，以便寻找改善材料热稳定性的有效途径，还必须对高分子的结构变化有一个完整的认识。主要是主链结构、侧基结构、断裂点结构和分子量及其分布等问题的研究测试。

3. 结构与热稳定性的关系

改善聚合物的热稳定性可从两方面着手。一方面可针对具体的降解机理加入相应的稳定剂，譬如加入抗氧剂
性物质)
裂解引发等，均可使聚合物的热稳定性有一定程度的提高。另一方面可从改变高分子的化学结构入手，这就需要了解聚合物结构与热稳定性的关系，以期合理地设计高分子结构与正确地选择材料品种。

高分子的降解源于化学键的破坏，其耐热性与化学键的键能是密切相关的，最易发生的是高分子链上的弱键的断裂。图 10 - 23 是一些化学键的键能同半分解温度——真空中加热30 min 后质量损失一半所需的温度 $T_{1/2}$的关系，表明 $T_{1/2}$大致随键能的增加而线性地升高。

碳链高分子的热稳定性受侧基的影响很大。当带有同碳原子相连的侧基时，热稳定性按主

图 10 - 23　半分解温度与化学键键能的关系

R 代表：　；$CH(CH_3)_2$；$C(CH_3)_3$

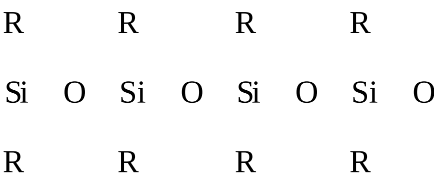
图 10 - 24　聚烯烃的热失重曲线(升温速率：100 ℃/ h)

链为仲碳、叔碳、季碳原子的结构顺序减弱，而侧基体积增加时通常使热稳定性变差。图 10 - 24所示的一组热失重曲线可说明上述规律。当主链碳原子同其他原子相连时，聚合物的热稳定性一般按如下顺序：C—F，C—H，C—C，C—O，C—Cl 依次降低。C—F 结构的聚合物耐热性最好，聚四氟乙烯在所有碳链聚合物中最为稳定，仅次于耐高温特种塑料聚酰亚胺。聚氯乙烯非常容易脱 HCl，耐热性最差，氯化聚乙烯的耐热性也要比聚乙烯差

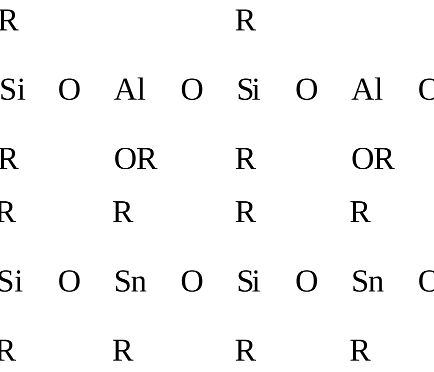
对于主链杂有氧原子的聚合物，耐热性一般较纯碳链聚合物差。例如聚环氧乙烷的 $T_{1/2}$为 345 ℃，聚环氧丙烷的 $T_{1/2}$为 313 ℃

$T_{1/2}$(400 ℃)

分子主链全部为非碳原子的元素高分子的热稳定性一般较好。例如聚硅氧烷：



其中 R 可以是$-CH_3$，$-CH_2CH_3$，$-CH_2CF_3$ 等，它们都有很好的耐热性，但高温下有易环化的缺点。如果在硅氧链上再引入金属元素，例如:



它们很容易交联而形成兼具优良的热稳定性和优良的力学性能的材料。

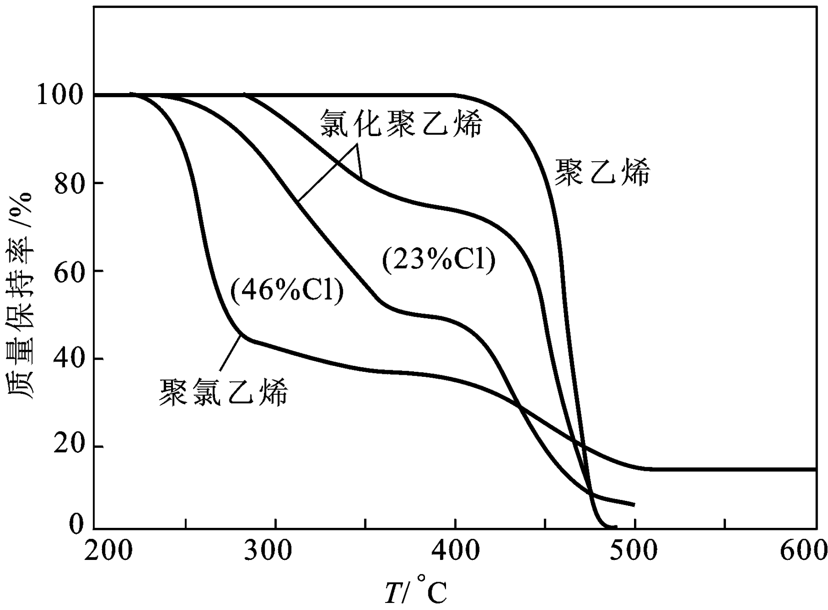


图 10 - 25 聚乙烯、聚氯乙烯和氯化聚乙烯的热解行为

(升温速度: 100 ℃/ h)

在高分子主链上引入苯环等环状基团，可使聚合物的耐热性显著增加。例如聚苯醚要比普通脂族聚醚的耐热性好得多，其熔融温度要在 300 ℃以上，在空气中 150 ℃下经 150 h 性能不发生变化。又如聚对苯，主链为全芳环结构，耐热性能十分卓越，在 400 ℃空气中不发生分解。由连续的环状结构形成主链的梯形高分子具有优异的耐高温性能，因为只要不在同一梯格中使两个化学键打断，就不会降低分子量，已断开的化学键还可能自己愈合。如果使整个分子呈片层状网络结构

不利于成型加工。如果把梯形结构或联苯结构作为链段单元并由单键联结起来，这样的高分子呈半梯形或分段梯形结构，耐热性要做出某些牺牲，但加工性能则可得到改善。目前许多实用的耐高温塑料大都为半梯型或主链含有大量芳环结构的聚合物。

无规共聚物的热稳定性同共聚链节的结构有关。在一些呈链式分解的聚合物链中通过共聚引入可终止自由基的链节时，可使热稳定性提高。例如甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸甲酯无规共聚物的 $T_{1/2}$随丙烯酸甲酯的用量增加而有所提高，同时由于丙烯酸甲酯链节抑制开拉链降解，使

得裂解挥发物中甲基丙烯酸甲酯的产率下降
性的效果。有些共聚单体能作为引发中心而加速降解，这时共聚物的耐热性将低于母体均聚物。例如 α - 氯代丙烯腈，其均聚物脱 HCl 尚不引起主链断裂，但同其他单体的共聚物在 HCl 脱除后，随之发生分子链断裂，并可从断裂点开始引起整个分子解聚。

表 10 - 6　甲基丙烯酸甲酯 - 丙烯酸甲酯共聚物的组成与热降解单体产率的关系

甲基丙烯酸甲酯/ 丙烯酸甲酯	单体产率	
mol	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸甲酯
1/ 0	> 96	-
112/ 1	> 96	-
26/ 1	93	0.8
7.7/ 1	87	2.5
2/ 1	64	7.0
0/ 1	-	0.76

交联高分子具有网状结构，其热稳定性随交联密度的增加而增高。从图 10 - 26 所示的苯乙烯 - 三乙烯基苯共聚物的热失重曲线可看出这一规律。随着共聚物中三乙烯苯质量分数的增加，交联密度增大，热分解温度明显提高。分析表明，高度交联时的挥发产物主要是甲烷，而残留下不饱和结构的网络残渣，就是说，降解过程中聚合物仍保留着牢固的共价网络。

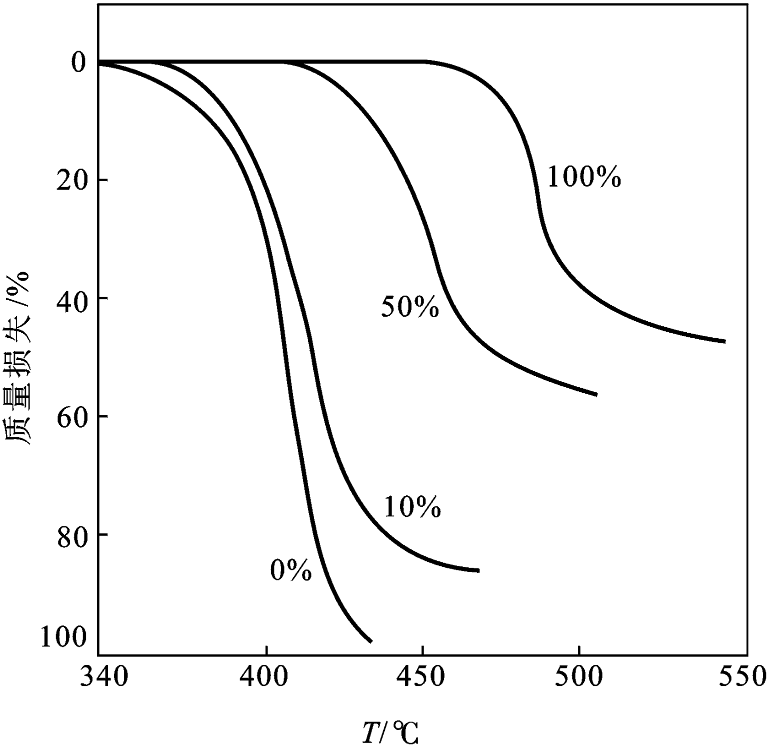


图 10 - 26　苯乙烯 - 三乙烯基苯共聚物的热失重曲线
(图中百分数为三乙烯基苯在共聚物中的质量分数，
升温速率：100 ℃/ h)

10.4.2　聚合物的老化

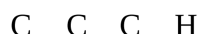
聚合物材料在加工、储存和使用中，由于各种因素的影响会使之逐渐失去原有的优良性能

乃至最终丧失使用价值，这一过程称为聚合物的老化。高分子老化是由于它的化学结构遭到破坏。造成破坏的因素是多方面的，从外部环境考虑，除了机械作用、电场作用和热作用外，氧、臭氧、水、酸和碱等化学因素和光、高能辐射等物理因素也将破坏高分子的原有结构而使其老化。

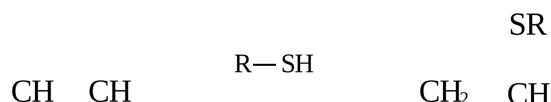
1. 氧、臭氧的作用

所有的有机材料在适当条件下对氧化作用都有一定的敏感性，少量的氧往往就能严重降低聚合物材料的抗张强度、硬度、伸长率及其他性能。聚合物受热和光照将对氧化老化有显著的促进作用。氧化老化的机理在于高分子的活性基团与氧作用生成过氧化物并分解成自由基，也可直接生成自由基过氧化物，通过自由基转移而使聚合物裂解，使材料的结构和性能遭到破坏。

聚合物的化学结构和物理状态不同，其氧化稳定性有很大差别。从化学结构上看，氧化反应与自由基转移作用大都从 C—H 基团开始，能够活化 C—H 键使之易于形成自由基的结构因素必将促进聚合物的氧化老化。分子链上含有双链时可带来活泼的烯丙基结构：



这类聚合物的氧化稳定性较差。如果通过双键加成反应消除不饱和键，则可以减少活化点，提高耐氧化性。例如将各种不饱和橡胶与硫醇加成：



可使其氧化速率大大降低。图 10 - 27 是聚丁二烯下试样的吸氧量与不饱和度的关系。PB 有 1，4 - 加成和 1，2 - 加成两种链节，后者的双键在侧基上，对 α - H 的活化作用更大，而双键本身的活性也大，因此在前一阶段硫醇主要同侧基双键作用，吸氧量随饱和度增大而迅速下降。侧基双键基本饱和后，吸氧下降有一个减缓的阶段，然后在大部双键饱和后进一步下降，饱和度达到 75 % 以上时，吸氧量已下降到 1% 以下。由此看到，双键对氧化的促进作用是十分显著的。类似地，烷基、腈基等侧基以及分子链上连有羰基、氧、硫或氮时，对相邻的碳氢键都有活化作用，相应的聚合物的氧化稳定性都较聚乙烯差。分子链上含有卤素时，对氧化起钝化作用。聚四氟乙烯的耐氧化性能是十分优异的；聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯的耐氧化性要比聚乙烯好，不过因为脱氯化氢作用使其热稳定性较差；同样，氯丁橡胶因为有氯原子而使其比聚丁二烯和天然橡胶的氧化稳定性来得高。聚苯乙烯的情况比较特殊：按照一般规律预期苯基的存在对主链 α - 氢有活化作用，但实际上聚苯乙烯有相当好的耐氧化性。一般认为这是庞大的苯基对活泼氢有遮蔽作用的缘故。另处，在紧密的链结构中苯基之间挤得很厉害，不利于定向，将

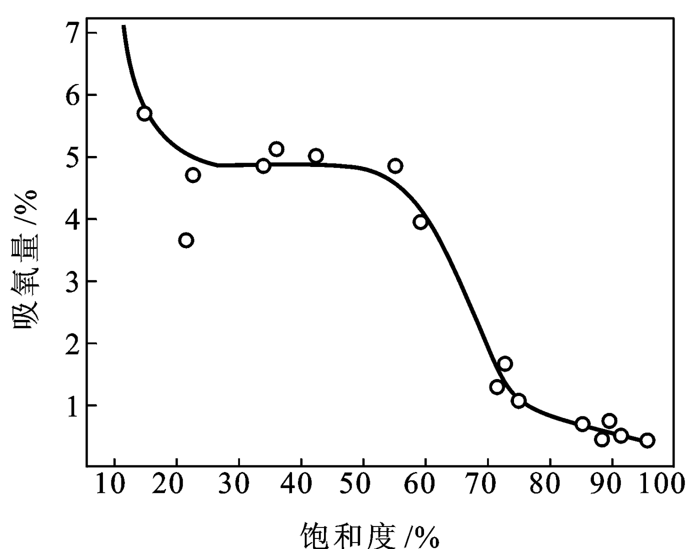


图 10 - 27 聚丁二烯和甲基硫醇加成物在 100 ℃加热 140 h 后的吸氧量与饱和度的关系

使苄基结构的共振作用丧失。研究发现，在苯基与主链之间加入间隔基团，降低苯基的遮蔽作用，结果使氧化敏感性明显增加

表 10 - 7　聚苯乙烯及其相关聚合物的氧化稳定性

聚　合　物	结　　构	诱导期/ h	
		80 ℃	110 ℃
聚苯乙烯	CH_2　CH	-	> 10 000
聚 3 - 苯基 - 1 - 丙烯	CH_2　CH CH_2	> 10 000	1 900
聚 4 - 苯基 - 1 - 丁烯	CH_2　CH CH_2)$_2$	500	30
聚 6 - 苯基 - 1 - 己烯*	CH_2　CH CH_2)$_4$	200	13

* 在室温下发黏。

主链具有芳香结构的聚合物对氧化都比较稳定，因为芳环上的氢原子在普通条件下不能被烷氧自由基和过氧自由基夺取。聚苯及一些芳杂环类聚合物、梯型或半梯型聚合物等都有很好的氧化稳定性。有机硅聚合物对氧化降解十分稳定。对于带有有机侧基的聚硅氧烷，当取代基为苯基时更是如此。聚硅氧烷的侧基即使能被氧化，其无机主链结构仍不受影响。利用酞菁硅二醇络合物缩聚得到的高分子，主链上的硅为基本呈平面的酞菁向心配体所包围
是一种耐氧化性十分卓越的材料。

从聚合物的物理状态来看，高分子链堆砌得越紧密，氧的渗入越不容易，耐氧化性也就越好。对于结晶性高分子，结晶态要比非晶态的氧化稳定性高。图 10 - 29 中对比了线型与支化聚乙烯及聚 4 - 甲基 - 1 - 戊烯的吸氧量与时间以及温度的关系。在 140 ℃时，线型与支化聚乙烯处于非晶态，两者的吸氧速率相近，总吸氧量较大。在 100 ℃时，聚乙烯处于结晶态，吸氧量较少。线型聚乙烯有相当高的结晶度，在吸氧量很低时即达到平衡；支化聚乙烯结晶度较低，

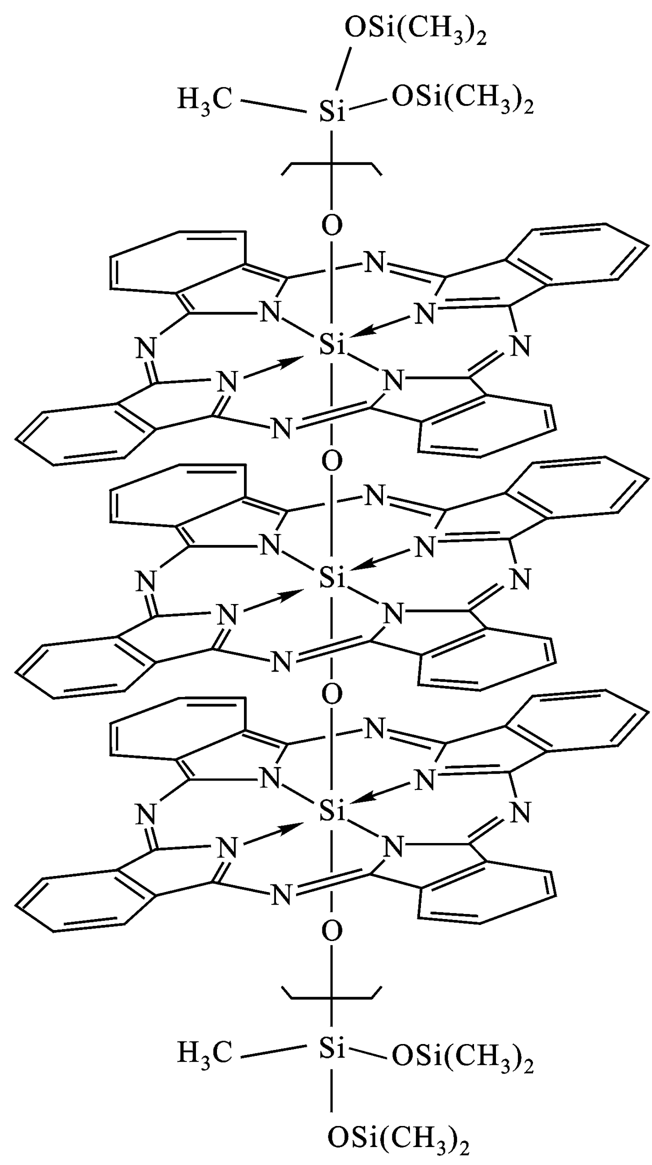
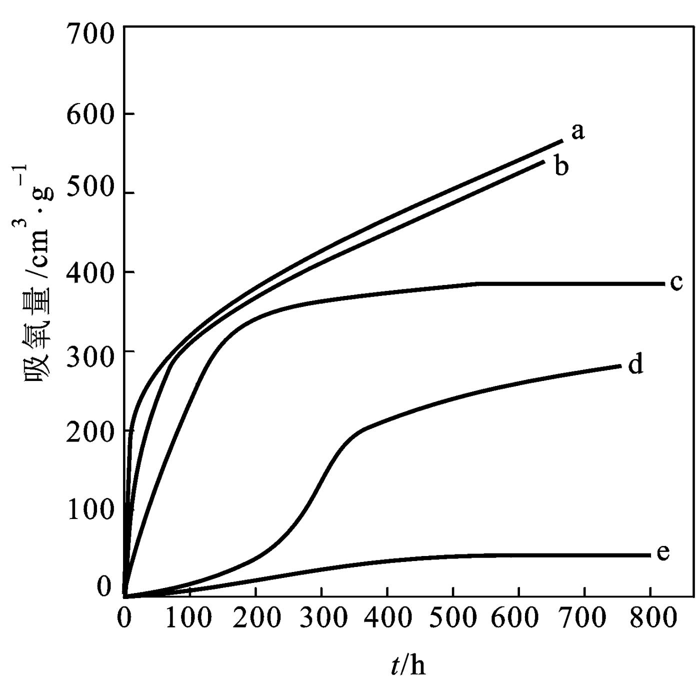


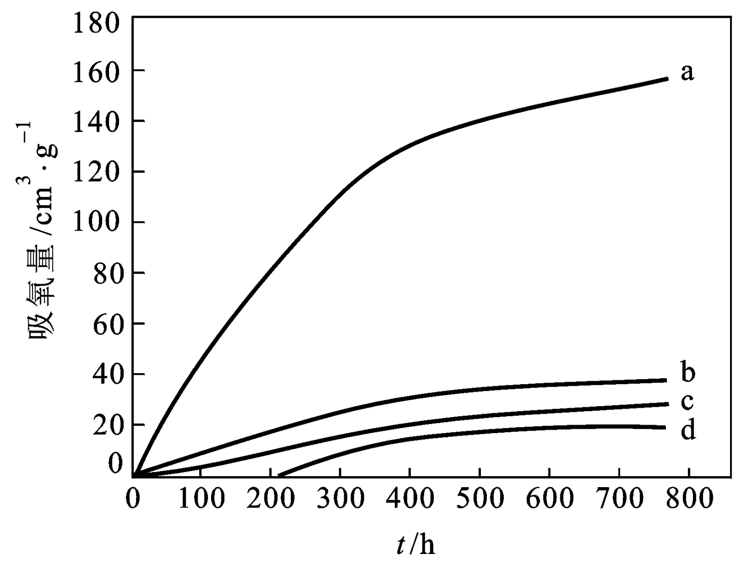
图 10 - 28 聚酞菁硅氧烷的结构



a：线型聚乙烯在 140 ℃；
b：支链型聚乙烯在 140 ℃；
c：聚 4 - 甲基 - 1 - 戊烯在 100 ℃；
d：支链聚乙烯在 100 ℃；
e：线型聚乙烯在 100 ℃

图 10 - 29 物理形态对聚烯烃吸氧量的影响

吸氧量要比线型聚乙烯大得多。聚 4 - 甲基 - 1 - 戊烯有较大的侧基，其结晶与非晶的密度近乎相等，两者的吸氧量也几乎相同，在 100 ℃时它虽处于晶态 T_m = 250 ℃) 导期显然比相同温度下的聚乙烯短而吸氧量比聚乙烯大。研究表明，聚乙烯的氧化作用基本发生在非晶区，结晶越完善，耐氧化性就越好。图10 - 30是不同形态的聚乙烯在 100 ℃下的吸氧曲线。交联作用降低了结晶度，吸氧量比未交联的线型试样大得多。同是线型聚乙烯试样，在惰气中退火处理可使结晶更趋完善，而在溶液中结晶时完善性更好、结晶度更大，吸氧量也因此有所下降。



a：交联的；b：压塑的；c：退火的；d：溶液结晶的

图 10 - 30 在 100℃时线型聚乙烯的形态与吸氧量的关系

臭氧是一种强氧化剂。同氧相比，它在地面上空气中的含量是微量的，但臭氧对聚合物的破坏作用却不容忽视。特别含有不饱和键的橡胶类材料，其表面变色、龟裂等现象主要是臭氧的氧化与分解作用及光、氧等的综合作用

造成的。臭氧老化的机理一方面是臭氧本身的氧化作用，同时对氧气的氧化也可有促进作用，具体过程尚未形成一致的意见，也许臭氧的破坏作用本来就是多方面的，因聚合物结构和外部环境不同而表现出不同形式。

聚合物的氧、臭氧的稳定化可通过加入第二组分——抗氧剂和抗臭氧剂来实现。值得注意的是，抑制自由基的抗氧剂一般并不一定能用作抗臭氧龟裂的稳定剂。这也说明臭氧化与氧化的机理是有差别的。

聚合物的燃烧是一个激烈的热氧化过程，具有产生炽烈火焰或冒发浓烟的特征。燃烧中高分子剧烈降解。大部分聚合物是可燃的，阻燃性的材料通常通过填充阻燃剂来获得。阻燃剂一般为无机盐、金属氧化物和含有溴、氯、磷、氮等元素的有机物。

物质燃烧性的评价目前普遍采用两种方法：燃烧速率法和可燃极限法。前者在严格规定的条件下测定燃烧速率，方法比较复杂；后者测试材料能够燃烧时周围气氛中含氧的最低浓度，称之为氧指数，程序简便，结果再现性好。对加入不同阻燃剂的聚合物试样做燃烧实验表明，氧指数与试样燃烧速率大致为线性关系。因此两种方法一致，氧指数法更为实用。

聚合物的燃烧性一般有如下规律：随着氢含量的增高聚合物的燃烧性增加；含氧聚合物随氧含量增加燃烧性下降；卤素对聚合物有一定的阻燃效果；一些梯型、半梯型聚合物及元素高分子均有一定的阻燃性。表 10 - 8 中列出了若干聚合物的氧指数。从空气中的氧含量考虑，可认为氧指数大于 0.21 的材料在空气中是不燃烧的，考虑到实际燃烧中总存在着一部分对流加热效应，故通常以氧指数大于 0.27 作为自熄性材料的标准。

表 10 - 8　一些聚合物的氧指数

材　料	氧　指　数	材　料	氧　指　数
聚甲醛	0.150	聚乙烯醇	0.225
聚环氧乙烷	0.150	聚氟乙烯	0.226
聚苯醚	0.28～0.29	聚 3，3 - 双	0.232
聚乙烯	0.175	聚氯乙烯	0.45～0.49
聚丙烯	0.175	聚偏二氟乙烯	0.437
聚丁二烯	0.183	聚偏二氯乙烯	0.60
聚苯乙烯	0.182	纤维素材料	
聚甲基丙烯酸甲酯	0.173	纤维素	0.186
尼龙	0.24	醋酸纤维素	0.168
聚碳酸酯	0.26～0.28	丁酸纤维素	0.188
聚砜	0.30	木材	0.205
聚四氟乙烯	0.95	木材	0.227
碳	0.635		

2. 水解作用

聚合物难免同空气中的水分接触，在户外还有受到露结水淋，因而聚合物在水作用下的稳定性也是很重要的。水对聚合物的破坏作用是水解作用，水解稳定性取决于高分子链上是否有可水解的基团。

聚苯乙烯、聚乙烯和聚丙烯等结构上具有疏水性、不带有水解基团的高分子对水非常稳定。含有酰胺、酯、腈等基团的聚合物，在酸或碱的催化作用下容易发生水解。分子链上带有

醚键的聚合物也具有亲水性，但水解稳定性要比酰胺键和酯键好得多。因为主链的水解程度测试比较困难，所以常用试样物理性能的变化来研究水解作用。在 25 ℃水中把试样浸泡九个月后，聚酰胺的水解破坏相当严重，质量增加 9%，柔韧性下降 38%，硬度下降 35%；相对来讲聚甲醛的性能变化则要小得多：质量增加 0.8%，柔韧性下降 14%，硬度升高 8%。聚酯型聚氨酯和聚醚型聚氨酯在水解前抗张强度相近，但在水中浸渍后前者的抗张强度迅速下降，而后者的变化则比较缓慢

水解基团的位置不同，水解对聚合物性能的影响也不同。主链上的基团水解将导致分子链断裂，破坏作用很大；而侧基的水解不影响分子链长，破坏作用较小。聚丙烯酸酯类、聚丙烯腈都有容易水解的基团，前者水解生成聚丙烯酸，后者生成聚丙烯酰胺，都不改变高分子的聚合度，性能变化也不十分显著。利用这种性质，工业上将聚丙烯腈纤维在稀碱溶液中处理使表面部分水解，可实现机械性能几乎不变的前提下增加纤维的染色性。分子链的化学结构要随着侧基的水解而发生变化，有可能阻止进一步的水解作用。聚甲基丙烯酸甲酯的水解就有这种特点，在 9%的酯基水解后，因空间阻碍作用使水解过程停止，这时仍能保持大部分所需要的性能。

除了水解基团外，分子链的其他部分也对水解产生影响。芳香性基团可增加链刚性和疏水性，有利于提高水解稳定性。例如，脂肪族线型聚酯很容易受到水解作用，在大气中即可缓慢发生水解老化，在水中老化作用更甚

在水中浸泡九个月

也会引起水解；而全芳香型聚酯则具有相当好的水解稳定性。聚酰胺的水解也有类似的规律。

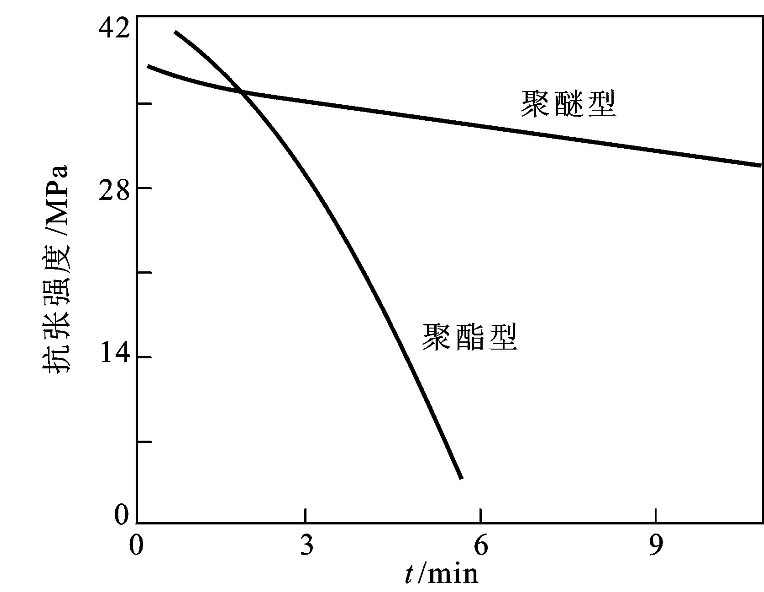


图 10 - 31　聚醚型和聚酯型氨基甲酸酯在 50℃水中的浸渍时间与抗张强度的关系

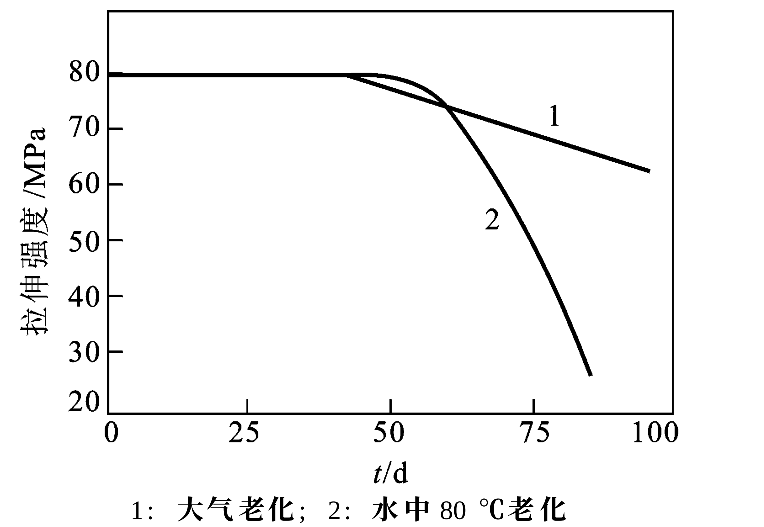


图 10 - 32　线型聚酯的水解老化

某些杂质有可能催化聚合物的水解反应，使聚合物的耐水性变差。例如由 γ 射线辐照引发和氧化还原引发体系引发聚合的聚丙烯腈的水解情况差别很大

发的聚合物中残留有自由基，它能引发水解反应。当加入过氧化物后，因催化作用而使水解更易进行。

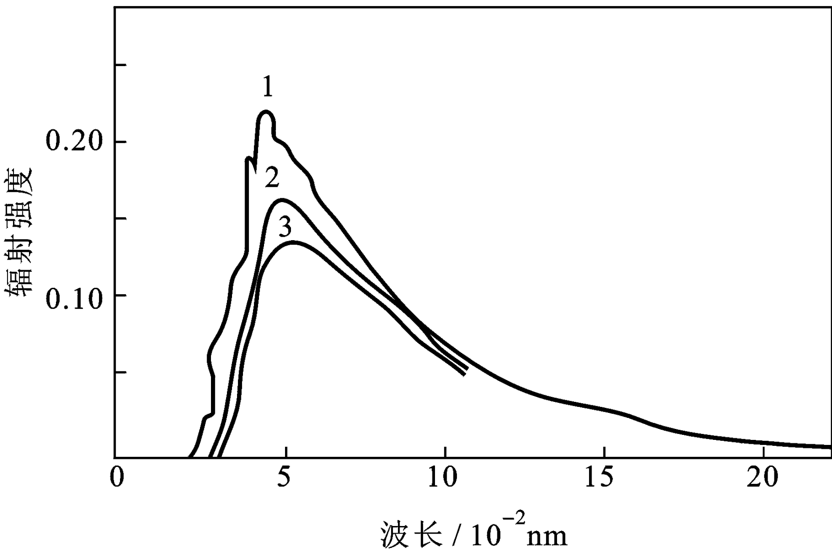
表 10 - 9　聚丙烯腈在 150 ℃和 513 MPa 水蒸气中暴露三小时的变化

聚 丙 烯 腈	过氧化物添加的质量分数/ %	水解/ %
γ - 聚合物	0	79.3
	0.1	98.7
氧化 - 还原聚合物	0	0
	0.1	33.0

3. 紫外光与高能辐射老化

聚合物材料，尤其是无色透明制品在长期受到阳光或灯光照射后会发生光老化，出现泛黄、变脆、龟裂、表面失去光泽、机械强度下降等现象，最终丧失使用价值。聚合物的光老化同光线能量和聚合物本身的性质有关。

光线的波长越短，能量越高。太阳光的波长分布如图 10 - 33 所示，从 200 nm 一直延续到 10^4 nm 以上，当通过大气时，短波长部分被大气吸收，照射到地面上的光波长大于 300 nm。波长为 300～400 nm 的近紫外光与化学键的键能相当，因此可直接引起化学键的断裂。这部分能量占整个太阳光能量的 12% 左右。图 10 - 34 给出了能打断一些化学键的光能量的相对分数。可以看到，O—O 和 N—N 键最弱，有 50% 以上的太阳光可使其断裂，而能打断 C—C 键的只占 5%，C—H，C—F，O—H，C　C，C　O 的键能很高，照到地面上的近紫外光尚不能将其破坏。



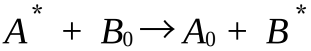
1：太阳光

2：太阳光

3：与地面成 30°角

图 10 - 33　太阳光的能量分布

从光物理过程来看，受光激发而成为激发态的分子 A^* 可通过放热、发荧光和向其他分子能量转移等三种方式还原到基态。后一过程可表示为



$$A^* + B_0 \rightarrow A_0 + B^*$$

如果 B 是弱键基团，即使激发态 A^* 不至于导致分子破坏，B^* 也有可能导致分子破坏。高分子材料一般不吸收波长大于 300 nm 的紫外光，照理它的光稳定性应很好。实际上，正是由于能量向弱键的转移作用，尤其是吸收波长为 280～300 nm 的紫外光的羰基的能量转移，导致了

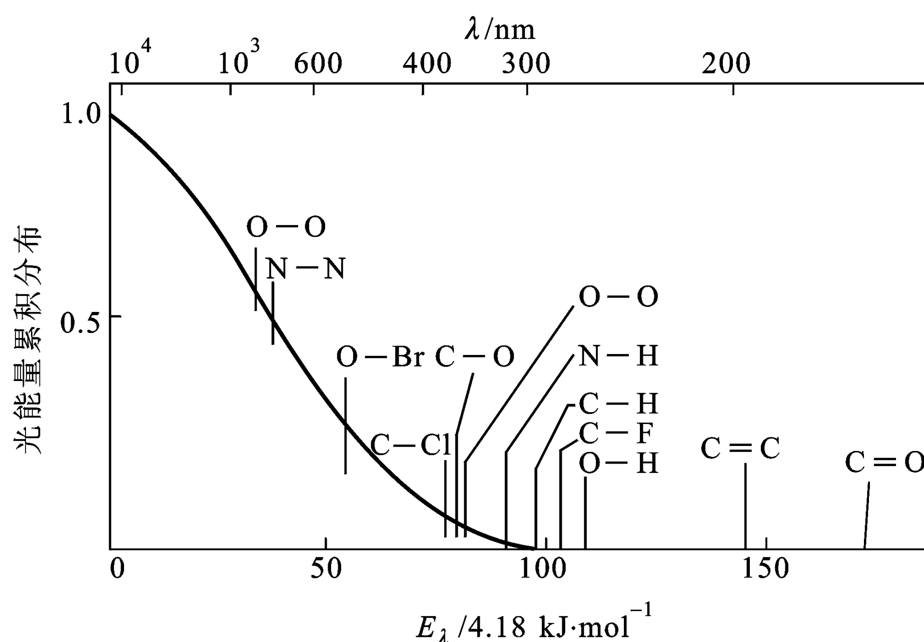


图 10-34　太阳光的能量分布与化学键的键强度

聚合物的光老化。聚合物中难免要带有微量杂质，譬如催化剂残余物和过氧化物等，它们也可引发聚合物的光物理过程。此外臭氧可被紫外光和可见光分解成氧原子

O_2^*，它们都与碳氢化合物作用而使之氧化，从而发生光氧化老化，而且氧化作用生成羰基的能量转移又引起光降解。

通过加入光稳定剂的方法可提高聚合物的光稳定性。按作用机理可分为三类：一类是光屏蔽剂，其作用是吸收光使之转化为热或反射光使之不能进入到高分子中。炭黑、氧化锌、钛白粉、铝粉等即属此类。其优点是廉价、防护作用好，缺点是引进颜色并使材料失去透明性，不宜在无色透明制品中使用；第二类是紫外光吸收剂，它们通常是含有苯环结构并连有羰基的有机小分子，可使可见光透过而吸收紫外光，从而达到防护目的并且不破坏材料的透明性；第三类是光猝灭剂，可通过两种方式猝灭能量，一种是使受激聚合物的能量转移给猝灭剂分子，另一种是使受激聚合物分子与猝灭剂形成激发态络合物，然后再以光物理过程消耗能量。考虑到光氧化行为，将光稳定剂同抗氧剂并用可获得更好的防护效果。

高能射线的能量高于化学键键能，可直接引起聚合物化学结构的变化。在高能辐射下，聚合物的结构变化有辐射交联和辐射降解两类。对于 γ 射线、加速电子射线及核反应堆的混合射线的辐射老化实验研究表明，聚合物是发生交联还是降解，同辐射源的关系不大，主要取决于聚合物本身的结构特点。聚乙烯以交联反应占优势，当分子链带有侧基时，含 α-氢结构单元的聚合物以交联作用为主，而不含 α-氢结构单元的聚合物以降解作用为主。

辐射交联占优势的聚合物主要有：聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚氯乙烯、天然橡胶、氯丁橡胶、聚酰胺、有机硅聚合物等。

辐射裂解占优势的聚合物主要有：聚异丁烯、聚 α-甲基苯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酰胺、聚偏氯乙烯、聚四氟乙烯、纤维素及其衍生物等。

聚合物的高能辐射稳定性有如下次序：聚苯乙烯 > 聚乙烯 > 聚氯乙烯 > 聚丙烯腈 > 聚三氟氯乙烯 > 聚四氟乙烯。就是说，仅含有碳氢原子的聚合物的辐射稳定性较高，分子链上再含有芳族基团时稳定性更好，而含有其他原子时辐射稳定性变差。具有优良的光、热氧化稳定性的含氟聚合物的耐辐射性能最差。

辐射破坏的防护方法有两类：一类是通过聚合物本身的化学结构修饰以增加材料的辐射稳定性，称为内部防护；另一类是外加防护剂，称为外部防护。防护作用方式有三种不同情况：一种是局部牺牲式，使添加剂或防护结构优先发生辐射活化乃至破坏，降低辐射对聚合物主体结构的破坏作用，从而达到保护材料基本性能的目的。再一种是缓冲式或海绵式，使辐射激发的活性聚合物的能量转移到防护物质上，在不致引起化学反应的情况下由防护剂耗散掉能量。第三种方式是补偿式，使聚合物在降解过程中同时发生交联作用，或使已降解的聚合物再通过适当方式重新偶联，使性能不发生明显改变。

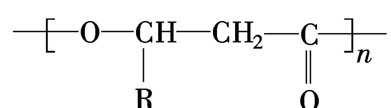
聚合物的老化是各种因素综合作用的结果，但不同聚合物之间的结构差异造成了它们对各种老化因素的敏感性不同。例如，聚氯乙烯材料的主要问题是脱氯化氢；对于聚烯烃来说，光氧化是关键作用，臭氧化并不很重要；对于橡胶材料，加入炭黑补强后，光氧化稳定性较好，而热氧化和臭氧化的破坏作用很大；对于聚酰胺，则必须重视其水解作用。总之，在对聚合物的防老化研究中必须透彻了解材料本身的内在老化因素及其破坏机理，才能够有效地采取防护措施。

4. 生物降解

从高分子材料的耐久性考虑，高分子的老化降解是不利的。但是，有些材料使用期较短，例如农用薄膜、一次性餐具、包装袋等，用后即行废弃。它们的耐久稳定反而影响环境保护。这些材料体积大、回收困难、处理麻烦，最理想的解决途径是使之在自然条件下短期内被生物降解，回归大自然。如果以高分子作为临时性医疗材料，例如体内手术缝合线、骨折固定材料，在其发挥完作用后，若能降解成小分子被吸收或排出体外，无需二次手术取出，则可简化手术程序和提高疗效。为此目的，一类在生态环境下能够自然降解的高分子材料受到广泛重视。这里对此做一简单介绍。

生物降解高分子，是一种可以在微生物作用下，或在生物体内的组织、细胞、酶及组织液等的作用下能够加速降解、失去强度，以致最终降解成为小分子或被机体吸收、或被代谢成为二氧化碳和水排出体外的高分子化合物。按其来源，主要可分为三类：①天然高分子，它们在生物发育中自然形成，如淀粉、纤维素；②微生物合成高分子，它们是积聚在微生物细胞内的天然聚酯，广义地说，它们也属于天然高分子，不过要通过特意的人工培养才能大量获得；③全人工合成高分子。

淀粉是极易降解的高分子，但作为结构材料性能很差。它在生物降解材料中的应用途径主要是将其进行化学或物理改性后同其他聚合物制成复合材料，同普通聚合物复合将得到部分生物降解材料，同可降解聚合物复合将得到全生物降解材料。纤维素具有高结晶度高分子量因而有相当好的力学性能的优点，但因其不熔不溶，需进行化学改性转变成纤维素衍生物后才有可加工性和实用价值。研究表明，纤维素衍生物的生物降解同取代基种类与取代反应程度有关，如果每个重复单元都含有取代基，则改性纤维素不能发生微生物降解。微生物聚酯是生物降解性能与力学性能均能满足多方面要求的材料，但目前成本较高。它的结构为



其中 R 为甲基乃至长直链烷基。微生物聚酯可以是均聚物，也可以是共聚物，同所用菌株有

关。有代表性的人造生物降解高分子有：聚羟基乙酸

、聚 ε - 己内酯

类材料业已在一些领域获得应用。

习题

1. 解释说明下列名词概念：介电系数、介电损耗、介点松弛谱、驻极体、电击穿、非线性光学材料、辐射交联、老化、生物降解。
2. 根据式
3. 根据式 ε′和 tan δ 的极大值及出现极值时交变电场频率与极化松弛时间的关系。
4. 增塑作用及增塑剂极性将对聚合物/ 增塑剂体系的介电损耗产生什么影响？说明理由。
5. 高分子材料的透明性同其结构有何关系？高分子的折光指数同其相对介电系数间具有式 10 - 40）单关系，是否意味着分子的极性越大其折光指数就越大？为什么？
6. 聚合物结构同其热稳定性有何联系？

参考文献

1. 程守洙，江之永．普通物理学．修订本．北京：高等教育出版社，1982．第九章，第十章
2. Hedvig P. Dielectric Spectroscopy of Polymers. Budapest: Akadémiai Kiadó, 1977
3. Blythe A R. Electrical Properties of Polymer. London: Cambridge University Press, 1979. Chapter 2, 5～7
4. McCrum N G, Read B E, Williams G. Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. London: Wiley, 1967
5. 顾振军，王寿泰．聚合物的电性和磁性．上海：上海交通大学出版社，1990
6. 钱保功．高聚物的转变与松弛．北京：科学出版社，1986．第四章，第十章
7. Aklonis J J, Macknight W J. Introduction to Polymer Viscoelasticity. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1983. Chapter 8
8. 叶成．电活性聚合物．见：施良和，胡汉杰编．高分子科学的今天和明天．北京：化学工业出版社，1994．49～65
9. Hawkins W L. Polymer Stabilization. London: Wiley - Interscience, 1972
10. Grassie N, Scott G. Polymer Degradation and Stabilisation. London: Cambridge University Press, 1985
11. 殷敬华，莫志深．现代高分子物理学．北京：科学出版社，2001，第十一章，第十四章

附录 A　若干数据表

表 A1　一些聚合物的溶度参数

聚　合　物	$\delta/(J \cdot cm^{-3})^{1/2}$	聚　合　物	$\delta/(J \cdot cm^{-3})^{1/2}$
聚甲基丙烯酸甲酯	18.4～19.4	聚三氟氯乙烯	14.7
聚丙烯酸甲酯	20.1～20.7	聚氯乙烯	19.4～20.5
聚醋酸乙烯酯	19.2	聚偏氯乙烯	25.0
聚乙烯	16.2～16.6	聚氯丁二烯	16.8～19.2
聚苯乙烯	17.8～18.6	聚丙烯腈	26.0～31.5
聚异丁烯	15.8～16.4	聚甲基丙烯腈	21.9
聚异戊二烯	16.2～17.0	硝酸纤维素	17.4～23.5
聚对苯二甲酸乙二酯	21.9	聚丁二烯/丙烯腈	
聚己二酸己二胺	25.8	82/18	17.8
聚氨酯	20.5	75/25～70/30	18.9～20.3
环氧树脂	19.8～22.3	61/39	21.1
聚硫橡胶	18.4～19.2	聚乙烯/丙烯橡胶	16.2
聚二甲基硅氧烷	14.9～15.5	聚丁二烯/苯乙烯	
聚苯基甲基硅氧烷	18.4	85/15～87/13	16.6～17.4
聚丁二烯	16.6～17.6	75/25～72/28	16.6～17.6
聚四氟乙烯	12.7	60/40	17.8

表 A2　常用溶剂的沸点、摩尔体积、溶度参数和极性分数

溶　　剂	沸点/℃	$V/mL \cdot mol^{-1}$	$\delta/(J \cdot cm^{-3})^{1/2}$	P
二异丙醚	68.5	141	14.3	-
正戊烷	36.1	116	14.4	0
异戊烷	27.9	117	14.4	0
正己烷	69.0	132	14.9	0
正庚烷	98.4	147	15.2	0
二乙醚	34.5	105	15.1	0.033
正辛烷	125.7	164	15.4	0
环己烷	80.7	109	16.8	0
甲基丙烯酸丁酯	160	106	16.8	0.096
氯乙烷	12.3	73	17.4	0.319
1，1，1-三氯乙烷	74.1	100	17.4	0.069
乙酸戊酯	149.3	148	17.4	0.070
乙酸丁酯	126.5	132	17.5	0.167
四氯化碳	76.5	97	17.6	0
正丙苯	157.5	140	17.7	0

续表

溶　　剂	沸点/℃	V/mL·mol^{-1}	δ/(J·cm^{-3})$^{1/2}$	P
苯乙烯	143.8	115	17.7	0
甲基丙烯酸甲酯	102.0	106	17.8	0.149
乙酸乙烯酯	72.9	92	17.8	0.052
对二甲苯	138.4	124	17.9	0
二乙基酮	101.7	105	18.0	0.286
间二甲苯	139.1	123	18.0	0.001
乙苯	136.2	123	18.0	0.001
异丙苯	152.4	140	18.1	0.002
甲苯	110.6	107	18.2	0.001
丙烯酸甲酯	80.3	90	18.2	-
邻二甲苯	144.4	121	18.4	0.001
乙酸乙酯	77.1	99	18.6	0.167
1，1-二氯乙烷	57.3	85	18.6	0.215
甲基丙烯腈	90.3	83.5	18.6	0.746
苯	80.1	89	18.7	0
三氯甲烷	61.7	81	19.0	0.017
丁酮	79.6	89.5	19.0	0.510
四氯乙烯	121.1	101	19.2	0.010
甲酸乙酯	54.5	80	19.2	0.131
氯苯	125.9	107	19.4	0.058
苯甲酸乙酯	212.7	143	19.8	0.057
二氯甲烷	39.7	65	19.8	0.120
顺式二氯乙烯	60.3	75.5	19.8	0.165
1，2-二氯乙烷	83.5	79	20.1	0.043
乙醛	20.8	57	20.1	0.715
萘	218	123	20.3	0
环己酮	155.8	109	20.3	0.380
四氢呋喃	64～65	81	20.3	-
二硫化碳	46.2	61.5	20.5	0
二氧六环	101.3	86	20.5	0.006
溴苯	156	105	20.5	0.029
丙酮	56.1	74	20.5	0.695
硝基苯	210.8	103	20.5	0.625
四氯乙烷	93	101	21.3	0.092
丙烯腈	77.4	66.5	21.4	0.802
丙腈	97.4	71	21.9	0.753
吡啶	115.3	81	21.9	0.174
苯胺	184.1	91	22.1	0.063
二甲基乙酰胺	165	92.5	22.7	0.682
硝基乙烷	16.5	76	22.7	0.710
环己醇	161.1	104	23.3	0.075
正丁醇	117.3	91	23.3	0.096
异丁醇	107.8	91	23.9	0.111
正丙醇	97.4	76	24.3	0.152
乙腈	81.1	53	24.3	0.852
二甲基甲酰胺	153.0	77	24.8	0.772

续表

溶　　剂	沸点/℃	V/mL·mol^{-1}	δ/(J·cm^{-3})$^{1/2}$	P
乙酸	117.9	57	25.8	0.296
硝基甲烷	-12	54	25.8	0.780
乙醇	78.3	57.6	26.0	0.268
二甲基亚砜	189	71	27.4	0.813
甲酸	100.7	37.9	27.6	-
苯酚	181.8	87.5	29.7	0.057
甲醇	65	41	29.7	0.388
碳酸乙烯酯	248	66	29.7	0.924
二甲基砜	238	75	29.9	0.782
丙二腈	218～219	63	80.9	0.798
乙二醇	198	56	32.1	0.476
丙三醇	290.1	73	33.8	0.468
甲酰胺	210.5	40	36.4	0.88
水	100	18	47.3	0.819

表 A3　若干结晶聚合物的晶胞参数、链构象和密度

聚合物	晶系	晶胞参数					链构象	ρ_c/g·cm^{-3}
		a/nm	b/nm	c/nm	交角	N		
聚乙烯	正交	0.736	0.492	0.2534		2	PZ	1.00
聚四氟乙烯	准六方	0.559	0.559	1.688	γ=119.3°	1	H13/6	2.35
(>19℃)	三方	0.566	0.566	1.950		1	H15/7	2.30
等规聚丙烯(α)	单斜	0.665	2.096	0.650	β=99°20′	4	H3/1	0.936
(β)	六方	1.908	1.908	0.649		27	H3/1	0.922
(γ)	三方	0.638	0.638	0.638		3	H3/1	0.939
间规聚丙烯	正交	1.450	0.560	0.740		2	H4/1	0.93
全同聚1-丁烯	三方	1.77	1.77	0.650		6	H3/1	0.95
全同聚1-戊烯	单斜	1.135	2.085	0.649	β=99.6°	4	H3/1	0.923
聚3-甲基-1-丁烯	单斜	0.955	1.708	0.684	γ=116.5°	2	H4/1	0.93
聚4-甲基-1-戊烯	四方	1.863	1.863	1.385		4	H7/2	0.812
聚乙烯基环己烷	四方	2.199	2.199	0.643		4	H4/1	0.94
全同聚苯乙烯	三方	2.190	2.190	0.665		6	H3/1	1.13
聚氯乙烯	正交	1.06	0.54	0.51		2	PZ	1.42
聚乙烯醇	单斜	0.781	0.225*	0.551	β=91.7°	2	PZ	1.35
聚氟乙烯	正交	0.857	0.495	0.252		2	PZ	1.43
聚异丁烯	正交	0.688	1.191	1.860		2	H8/3	0.972
聚偏二氯乙烯	单斜	0.671	0.468*	1.251	β=123°	2	H2/1	1.954
聚偏二氟乙烯	正交	0.858	0.491	0.256		2	～PZ	1.973
全同聚甲基丙烯酸甲酯	正交	2.098	1.206	1.040		4	DH10/1	1.26
聚丙烯酸甲酯	正交	2.108	1.217	1.055		20	H5/2	1.23
聚邻甲基苯乙烯	四方	1.901	1.901	0.810		16	H4/1	1.071
聚丙烯腈	正交	1.020	0.610	0.510		4	PZ	1.11

续表

聚合物	晶系	晶胞参数					链构象	ρ_c/ g·cm^{-3}
		a/ nm	b/ nm	c/ nm	交角	N		
反式-1,4-聚丁二烯	单斜	0.863	0.911	0.483	β=114°	4	Z	1.04
顺式-1,4-聚丁二烯	单斜	0.460	0.950	0.860	β=109°	2	Z	1.01
1,2-聚丁二烯(全同)	三方	1.73	1.73	0.65		6	H3/1	0.96
1,2-聚丁二烯(间同)	正交	1.098	0.660	0.514		2	～PZ	0.964
反式-1,4-聚异戊二烯	单斜	0.798	0.926	0.877	β=102°	2	Z	1.05
顺式-1,4-聚异戊二烯	单斜	1.246	0.889	0.810	β=92°	4	Z	1.02
聚甲醛	三方	0.447	0.447	1.739		1	H9/5	1.49
聚氧化乙烯	单斜	0.805	1.304	1.948	β=125.4°	4	H7/2	1.228
聚氧化丙烯	正交	0.923	0.482	0.721		2	H2/1	1.20
聚四氢呋喃	单斜	0.559	0.890	1.207	β=134.2°	2	PZ	1.11
聚乙醛	四方	1.463	1.463	4.79		4	H4/1	1.14
聚丙醛	四方	1.750	1.750	0.48		4	H4/1	1.05
聚正丁醛	四方	2.001	2.001	0.478		4	H4/1	0.997
聚乙烯基异丁基醚	正交	1.68	0.97	0.65		6	H3/1	0.940
聚对苯二甲酸乙二酯	三斜	0.456	0.594	1.075	α=98.5°, β=118°, γ=11°	1	～PZ	1.445
聚对苯二甲酸丙二酯	三斜	0.458	0.622	1.812	α=96.9°, β=89.4°, γ=110.8°	1	-	1.43
聚对苯二甲酸丁二酯	三斜	0.483	0.594	1.159	α=99.7°, β=115°, γ=11°	1	Z	1.40
聚己二酸乙二酯	单斜	0.547	0.723	1.172	β=113.5°	2	PZ	1.274
聚辛二酸乙二酯	单斜	0.515	0.725	1.428	β=114.5°	2	PZ	-
聚壬二酸乙二酯	正交	0.745	0.495	3.15		4	PZ	1.220
聚癸二酸乙二酯	正交	0.50	0.74	1.683		2	PZ	1.187
聚酰胺-3	三斜	0.93	0.87	0.48	α=β=90°, γ=60°	4	PZ	1.40
聚酰胺-4	单斜	0.929	1.224*	7.97	β=114.5°	4	PZ	1.37
聚酰胺-5	三斜	0.95	0.56	0.75	α=48°, β=90°, γ=67°	2	PZ	1.30
聚酰胺-6	单斜	0.956	1.72*	8.01	β=67.5°	4	PZ	1.23
聚酰胺-7	三斜	0.98	1.00	0.98	α=56°, β=90°, γ=69°	4	PZ	1.19
聚酰胺-8	单斜	0.98	2.24*	0.83	β=65°	4	PZ	1.14
聚酰胺-9	三斜	0.97	0.97	1.26	α=64°, β=90°, γ=67°	4	PZ	1.07
聚酰胺-11	三斜	0.95	1.00	1.50	α=60°, β=90°, γ=67°	4	PZ	1.09
聚酰胺-66	三斜	0.49	0.54	1.72	α=48.5°, β=77°, γ=63.5°	1	PZ	1.24
聚酰胺-610	三斜	0.495	0.54	2.24	α=49°, β=76.5°, γ=63.5°	1	PZ	1.157
聚碳酸酯	单斜	1.23	1.01	2.08	β=84°	4	Z	1.315

注：1. b^* 表示该轴为分子链轴，其他为 c 轴；

2. N 表示晶胞中所含的重复单元数；

3. 构象类型：PZ：平面锯齿形；

Z：锯齿形；

～PZ：接近平面锯齿形；

Hx/y：螺旋形，x：重复单元数，y：螺旋周数；

DH：双螺旋。

表 **A4**　一些聚合物的熔点、摩尔链节的熔融焓与熔融熵

聚　合　物	T_m/ ℃	ΔH_u/ kJ·mol^{-1}	ΔS_u/ J· $^{-1}$
聚乙烯	146	4.02	9.6
聚丙烯	200	5.80	12.1
聚 1 - 丁烯	138	7.01	17.0
聚 1 - 戊烯	130	6.31	15.6
聚 4 - 甲基 - 1 - 戊烯	250	9.93	19.0
1，4 - 聚异戊二烯	28	4.40	14.5
1，4 - 聚异戊二烯	74	12.7	36.6
1，4 - 聚丁二烯	11.5	9.20	32
1，4 - 聚丁二烯	142	3.61	8.7
1，4 - 聚氯丁二烯	80	8.37	23.8
聚异丁烯	128	12.0	29.9
聚苯乙烯	243	8.37	16.3
聚氯乙烯	212	12.7	26.2
聚偏氯乙烯	198	15.8	33.6
聚偏氟乙烯	210	6.69	13.8
聚三氟氯乙烯	220	5.02	10.2
聚四氟乙烯	327	2.87	4.78
聚甲醛	180	6.66	14.7
聚氧化乙烯	80	8.29	22.4
聚四氢呋喃	57	1.44	43.7
聚六次甲基氧醚	73.5	23.2	67.3
聚八次甲基氧醚	74	29.4	84.4
聚对二甲苯撑	375	30.1	46.5
聚对苯二甲酸乙二酯	280	26.9	48.6
聚对苯二甲酸丁二酯	230	31.8	63.2
聚对苯二甲酸癸二酯	138	46.1	113
聚己二酸癸二酯	79.5	42.7	121
聚癸二酸乙二酯	76	29.1	83.3
聚癸二酸癸二酯	80	50.2	142
聚乙内酯	233	11.1	22
聚 β- 丙内酯	84	9.1	25.5
聚 ε - 己内酯	64	16.2	48.1
聚己内酰胺　　- 6)	270	26.0	48.8
聚己二酰己二胺　　- 66)	280	67.9	123
聚辛内酰胺　　- 8)	218	17.8	36
聚壬二酰癸二胺　　- 109)	214	36.8	113
聚癸二酰癸二胺　　- 1010)	216	34.7	71.2
聚双酚 A 碳酸酯	295	33.6	59
三丁酸纤维素	207	12.6	33.9

表 A5 一些聚合物的玻璃化温度

聚 合 物	T_g/ ℃	聚 合 物	T_g/ ℃
聚乙烯	−68 −120)	聚乙烯基吡咯酮	175 (80)
聚丙烯	−10	聚乙烯基咔唑	208 (150)
	−20	聚苊烯	264 (321)
聚异丁烯	−70	聚氟乙烯	40 (−20)
聚异戊二烯	−73	聚偏二氟乙烯	−40 (−46)
	−60	聚四氟乙烯	120 (−65)
聚 1，4 - 丁二烯	−108 −95)	聚全氟丙烯	11
	−83 −18)	聚氯乙烯	87 (81)
聚 1，2 - 丁二烯	−4	聚偏二氯乙烯	−19 (−17)
聚 1 - 丁烯	−25	聚 1，4 - 氯丁二烯	50
聚 1 - 戊烯	−40	聚三氟氯乙烯	45
聚 1 - 己烯	−50	聚丙烯腈	104 (130)
聚 1 - 辛烯	−65	聚甲基丙烯腈	120
聚 1 - 十二烯	−25	聚丙烯酸	106 (97)
聚 3 - 甲基 - 1 - 丁烯	94	聚丙烯酸锌	>300
聚 4 - 甲基 - 1 - 戊烯	29	聚丙烯酸甲酯	3 (6)
聚 5 - 甲基 - 1 - 己烯	−14	聚丙烯酸乙酯	−24
聚二甲基硅氧烷	−123	聚丙烯酸正丁酯	−56
聚甲醛	−83 −50)	聚丙烯酸仲丁酯	−22
聚氧化乙烯	−66 −53)	聚丙烯酸叔丁酯	43
聚氧化丙烯	−75	聚甲基丙烯酸甲酯	105
聚四氢呋喃	−85	(	115 (105)
聚苯醚	220	(	45 (55)
聚乙烯醇	85	聚甲基丙烯酸乙酯	65
聚乙烯基甲基醚	−13 −20)	聚甲基丙烯酸正丙酯	35
聚乙烯基乙基醚	−26 −42)	聚甲基丙烯酸正丁酯	21
聚乙烯基正丁基醚	−52	聚甲基丙烯酸仲丁酯	53
聚乙烯基异丁基醚	−27 −18)	聚甲基丙烯酸正己酯	−5
聚乙烯基叔丁基醚	88	聚甲基丙烯酸正辛酯	−20
聚乙烯醇缩丁醛	49	聚甲基丙烯酸十二酯	−65
聚乙烯醇缩异丁醛	56	三乙酸纤维素	105 (?)
聚乙酸乙烯酯	28	三硝酸纤维素	53
聚异丁酸乙烯酯	56	乙基纤维素	43
聚乙烯基甲醛	105	聚羟基乙酸	～35
聚乙烯基丁醛	49	聚羟基丙酸	～60
聚苯乙烯	100	聚 ε - 己内酯	～−60
聚乙烯基环己烷	120	聚己二酸乙二酯	−70
聚 α - 甲基苯乙烯	192 (180)	聚辛二酸丁二酯	−57
聚邻甲基苯乙烯	119 (125)	聚对苯二甲酸乙二酯	69
聚间甲基苯乙烯	72 (82)	聚对苯二甲酸丁二酯	40
聚对甲基苯乙烯	100 (126)	聚碳酸酯	150
聚邻氯苯乙烯	119	聚酰胺 - 6	50 (40)
聚间氯苯乙烯	90	聚 7 - 氨基庚酸	52
聚对氯苯乙烯	128	聚酰胺 - 10	42
聚 2，5 - 二氯苯乙烯	130 (115，97)	聚 8 - 氨基癸酸	50
聚 3，4 - 二氯苯乙烯	128	聚酰胺 - 11	43 (45)
聚二联苯乙烯	138 (145)	聚酰胺 - 12	42
聚萘乙烯	162	聚酰胺 - 66	50 (57)
聚乙烯基吡啶	8 (?)	聚酰胺 - 610	40 (44)

注：括号中数据亦有报道。

表 A6　常见聚合物的介电系数

聚合物	ε	聚合物	ε
聚四氟乙烯	2.0	乙基纤维素	3.0～4.2
四氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物	2.1	聚酯	3.00～4.36
聚 4 - 甲基 - 1 - 戊烯	2.12	聚砜	3.14
聚丙烯	2.2	聚氯乙烯	3.2～3.6
聚三氟氯乙烯	2.24	聚甲基丙烯酸甲酯	3.3～3.9
低密度聚乙烯	2.25～2.35	聚酰亚胺	3.4
乙 - 丙共聚物	2.3	环氧树脂	3.5～5.0
高密度聚乙烯	2.30～2.35	聚甲醛	3.7
ABS 树脂	2.4～5.0	尼龙 - 6	3.8
聚苯乙烯	2.45～3.10	尼龙 - 66	4.0
高抗冲聚苯乙烯	2.45～4.75	聚偏氯乙烯	4.5～6.0
乙烯 - 醋酸乙烯共聚物	2.5～3.4	酚醛树脂	5.0～6.5
聚苯醚	2.58	硝化纤维素	7.0～7.5
硅树脂	2.75～4.20	三聚氰胺甲醛树脂	7.9
聚碳酸酯	2.97～3.17	聚偏氟乙烯	8.4

60Hz，常温

表 A7　一些聚合物的介电损耗角正切 tan δ

聚　合　物	$\tan\delta\times10^4$	聚　合　物	$\tan\delta\times10^4$
聚四氟乙烯	<2	环氧树脂	20～100
聚乙烯	2	硅橡胶	40～100
聚丙烯	2～3	氯化聚醚	100
四氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物	<3	聚酰亚胺	40～150
聚苯乙烯	1～3	聚氯乙烯	70～200
交联聚乙烯	5	聚氨酯	150～200
聚砜	6～8	ABS 树脂	40～300
聚碳酸酯	9	氯丁橡胶	300
聚三氟氯乙烯	12	尼龙 - 6	100～400
聚对苯二甲酸乙二酯	10～20	氟橡胶	300～400
聚苯醚	20	尼龙 - 66	140～600
天然橡胶	20～30	醋酸纤维素	100～600
丁苯橡胶	30	聚甲基丙烯酸甲酯	400～600
丁基橡胶	30	丁腈橡胶	500～800
聚甲醛	40	酚醛树脂	600～1000
聚邻苯二甲酸二丙烯酯	80	硝化纤维素	900～1200

20℃，50Hz

表A8 若干聚合物的折光指数与单体单元的平均极化率

聚 合 物	n (25 ℃, λ = 589.3 nm)	$\langle\alpha\rangle$ / 10^{-3} nm^3
聚四氟乙烯	1.3～1.4	1.8～2.1
聚二甲基硅氧烷	1.404	7.4
聚四甲基1-戊烯	1.46	11.0
聚醋酸乙烯酯	1.467	8.0
聚甲醛	1.48	2.4
聚甲基丙烯酸甲酯	1.488	9.7
聚异丁烯	1.509	7.3
聚乙烯	1.51～1.54	1.8
聚丙烯	1.495～1.510	5.2
聚丁二烯	1.515	7.3
聚1, 4-顺异戊二烯	1.519	9.1
聚丙烯腈	1.518	5.4
聚乙二酸己二胺	1.53	24.8
聚氯乙烯	1.544	5.6
聚碳酸酯	1.585	28.1
聚苯乙烯	1.59	13.2
聚对苯二甲酸乙二酯	1.64	19.9
聚二甲基对苯	1.661	13.6
聚偏二氯乙烯	1.63	7.3

附录 B　数学关系式

B1　傅氏积分与傅氏变换

一个以 T 为周期的周期函数在一定条件下可以展开成 Fourier 级数:

$$f_T\ (t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos\ \omega_n t + b_n \sin\ \omega_n t) \qquad (\text{B1 - 1})$$

其中:

$$a_0 = \frac{2}{T}\int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f_T\ (t)\ \mathrm{d}t$$

$$a_n = \frac{2}{T}\int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f_T\ (t)\ \cos\ \omega_n t \mathrm{d}t \qquad (n = 1, 2, \cdots)$$

$$b_n = \frac{2}{T}\int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f_T\ (t)\ \sin\ \omega_n t \mathrm{d}t \qquad (n = 1, 2, \cdots)$$

$$\omega_n = n\Delta\omega = \frac{2n\pi}{T}$$

利用 Euler 公式

$$e^{\mathrm{i}t} = \cos\ t + \mathrm{i}\ \sin\ t$$

可将式 B1 - 1)

$$f_T\ (t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_n t} \qquad (\text{B1 - 2})$$

$$C_n = \frac{1}{T}\int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f_T\ (t)\ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_n t}\mathrm{d}t = \frac{\Delta\omega}{2\pi}\int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f_T\ (t)\ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_n t}\mathrm{d}t$$

对于一非周期函数，可把它看成是周期 T 为无穷大的“周期”函数，在一定条件下推广式 B1 - 1)　　$T\rightarrow\infty$，$\Delta\omega\rightarrow 0$，由式 B1 - 2)

$$f\ \ t) = \lim_{T\rightarrow\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_n t}$$

$$= \lim_{\Delta\omega\rightarrow 0} \frac{1}{2\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f_T\ (\tau)\ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_n \tau}\mathrm{d}\tau \underset{T\rightarrow\infty}{} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_n t}\Delta\omega$$

$$= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f\ \ \tau)\ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\tau}\mathrm{d}\tau\ \ \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}\omega \qquad (\text{B1 - 3})$$

上式称为函数 $f\ \ t)$

价形式。利用 Euler 关系，可将傅氏积分公式表示成三角函数形式

$$f\ \ t) = \frac{1}{\pi}\int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f\ \ \tau)\ \cos\ \omega\ \ t - \tau)\ \mathrm{d}\tau\ \ \mathrm{d}\omega \qquad (\text{B1 - 4})$$

$$f(t)=\int_0^{\infty}a(\omega)\cos\omega t\mathrm{d}\omega+\int_0^{\infty}b(\omega)\sin\omega t\mathrm{d}\omega \quad (B1-5)$$

其中

$$a(\omega)=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}f(\tau)\cos\omega\tau\mathrm{d}\tau$$

$$b(\omega)=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}f(\tau)\sin\omega\tau\mathrm{d}\tau$$

当 $f(t)$

$$f(t)=\int_0^{\infty}\frac{2}{\pi}\int_0^{\infty}f(\tau)\sin\omega\tau\mathrm{d}\tau\sin\omega t\mathrm{d}\omega \quad (B1-6)$$

当 $f(t)$

$$f(t)=\int_0^{\infty}\frac{2}{\pi}\int_0^{\infty}f(\tau)\cos\omega\tau\mathrm{d}\tau\cos\omega t\mathrm{d}\omega \quad (B1-7)$$

从傅氏积分公式出发，令

$$F(\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}f(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}t \quad (B1-8)$$

则

$$f(t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}F(\omega)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}\omega \quad (B1-9)$$

式 $f(t)$ $F(\omega)$ $f(t)$ B1 - 9)

对 $F(\omega)$ $f(t)$ $f(t)$ $f(t)$

和 $F(\omega)$

简化。

式(B1 - 8)

B2　δ函数与末端分布

δ函数最初由 Dirac 提出，用来处理关于不连续的脉冲性现象的连续方法求解问题。δ函数亦称为狄拉克

例说明。

考虑空间的一个质点，质量为 m，过质点的一直线的线密度为多少？设质点位于坐标原点，则依线密度的定义有

$$\rho(x)=\lim_{\Delta x\to 0}\frac{\Delta m}{\Delta x}=0 \quad (x\neq 0\text{ 时})$$

$$\rho(x)=\lim_{\Delta x\to 0}\frac{\Delta m}{\Delta x}=\infty \quad (x=0\text{ 时}) \quad (B2-1)$$

这类问题可以用δ函数处理，我们把线密度写成下式:

$$\rho(x)=m\delta(x) \quad (B2-2)$$

根据边界条件有

$$\int_{-\infty}^{\infty}\rho(x)\mathrm{d}x=m$$

所以

$$\int_{-\infty}^{\infty}\delta\ x)\,\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\rho\ x)}{m}\mathrm{d}x=1 \tag{B2-3}$$

根据

$$\delta\ x=0)=\infty \tag{B2-4}$$

一般把式　$x=0$ 处为单位量。可证明 δ 函数有如下性质:

$$\text{i}.\int_{-\infty}^{\infty}f\ x)\,\delta\ x)\,\mathrm{d}x=f\ 0)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}f\ x)\,\delta\ x-x_0)\,\mathrm{d}x=f\ x_0) \tag{B2-5}$$

$$\text{ii}.\ \delta\ -x)=\delta(x) \tag{B2-6}$$

$$\text{iii}.\int f\ x)\,\delta'\ x)\,\mathrm{d}x=-f'\ x) \tag{B2-7}$$

应用 Fourier 积分公式

$$\delta\ x)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\delta\ x)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega x}\mathrm{d}x\ \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega x}\mathrm{d}\omega$$

$$=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega x}\mathrm{d}\omega \tag{B2-8}$$

在三维空间中, $\delta\ \boldsymbol{R})=\delta\ R_x)\delta\ R_y)\delta\ R_z)$

$$\delta\ \boldsymbol{R})=\ \frac{1}{2\pi}\ ^3\int\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}\mathrm{d}\boldsymbol{k}\qquad k\ \text{为向量}) \tag{B2-9}$$

有了 δ 函数, 对于许多集中一点

量那样, 以统一的方式加以解决, 从而给处理问题带来了极大方便。

对于化学键的空间取向分布问题, 考虑键的一端在原点, 另一端在向量 $\boldsymbol{r}$ 上的分布情况, 它只能出现在 $|\boldsymbol{r}|$ 等于键长 b 的一点上, 在 $|\boldsymbol{r}|\neq b$ 的各点为零, 所以自由连接链的键向量或等效链段的链段向量的分布函数可表示为

$$\psi\ \boldsymbol{r})=\frac{1}{4\pi b^2}\delta\ |\boldsymbol{r}|-b \tag{B2-10}$$

根据分子链末端向量的定义, $\boldsymbol{R}$ 为所有键向量的和 $\sum_{n=1}^{N}\boldsymbol{r}_n$ 。构象分布函数 $\Psi\ \boldsymbol{r}_n\})$

N 个键向量所确定的构象出现的概率; 而末端分布函数是满足 $\sum\boldsymbol{r}_n=\boldsymbol{R}$ 的那些构象出现概率的加和, 根据 δ 函数的性质

$$\Phi\ R,N)=\int\cdots\int\Psi\ \{\boldsymbol{r}_n\}\ \delta\ \boldsymbol{R}-\sum_{n=1}^{N}\boldsymbol{r}_n\ \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{r}_N \tag{B2-11}$$

自由连接链的链段取向是彼此独立的, 所以 Ψ 是 N 个链段分布概率的连乘积:

$$\Psi\ \boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N)=\prod_{n=1}^{N}\psi\ \boldsymbol{r}_n)$$

由式 B2-9)　$\boldsymbol{R}-\sum_{n=1}^{N}\boldsymbol{r}_n$ 可写成其傅氏变换的等价形式,代入式(B2-11)

$$\Phi(\boldsymbol{R}, N) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int \cdots \int \exp\left[\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\left(\boldsymbol{R} - \sum_{(n)} \boldsymbol{r}_n\right)\right] \prod_{n=1}^{N} \psi(\boldsymbol{r}_n)\, \mathrm{d}\boldsymbol{k}\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \cdots \mathrm{d}\boldsymbol{r}_N$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}) \left[\prod_{n=1}^{N} \int \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_n)\psi(\boldsymbol{r}_n)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_n\right] \mathrm{d}\boldsymbol{k}$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}) \left[\int \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}) \frac{1}{4\pi b^2}\delta(|\boldsymbol{r}| - b)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right]^N \mathrm{d}\boldsymbol{k}$$

(B2 - 12)

为了计算括号中的积分,把向量 $\boldsymbol{r}$ 用球坐标 $(r, \theta, \ )$ 　　　　$\boldsymbol{k}$ 的方向为 θ 的参考方向,则

$$\frac{1}{4\pi b^2}\int \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\,\delta(|r| - b)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$= \frac{1}{4\pi b^2}\int_{-\infty}^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \exp(-\mathrm{i}kr\cos\theta)\,\delta(r - b)\, r^2 \sin\theta\, \mathrm{d}r\, \mathrm{d}\theta\, \mathrm{d}$$

$$= \frac{1}{b^2}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin kr}{kr}\delta(r - b)\, r^2 \mathrm{d}r$$

$$= \frac{\sin kb}{kb}$$

代入式(B2 - 12)

$$\Phi(\boldsymbol{R}, N) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}) \left(\frac{\sin kb}{kb}\right)^N \mathrm{d}\boldsymbol{k} \tag{B2 - 13}$$

通常 N 很大, $\left(\frac{\sin kb}{kb}\right)^N$ 不为零的条件是 $kb \ll 1$, 因此如下级数展开成立:

$$\frac{\sin kb}{kb} = \frac{1}{kb}\left[kb - \frac{1}{3!}(kb)^3 \cdots\right]$$

$$\approx 1 - \frac{k^2 b^2}{6} \approx \exp\left(-\frac{b^2 k^2}{6}\right)$$

代入方程(B2 - 13)

$$\Phi(\boldsymbol{R}, N) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}) \exp\left(\frac{-Nb^2 k^2}{6}\right) \mathrm{d}\boldsymbol{k}$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nb^2}\right) \int \exp\left[-\frac{Nb^2}{6}\left(\boldsymbol{k} - \mathrm{i}\frac{3\boldsymbol{R}}{Nb^2}\right)^2\right] \mathrm{d}\boldsymbol{k} \tag{B2 - 14}$$

注意到 $\boldsymbol{k}$ 为三维空间的向量, 上式积分实际是三重形式相同的积分, 利用公式

$$\int \mathrm{e}^{-x^2}\mathrm{d}x = \sqrt{\pi}$$

可得

$$\int \exp\left[-\frac{Nb^2}{b}\left(\boldsymbol{k} - \mathrm{i}\frac{3\boldsymbol{R}}{Nb}\right)^2\right] \mathrm{d}\boldsymbol{k} = \left(\frac{6\pi}{Nb^2}\right)^{3/2}$$

代入式(B2 - 14)

$$\Phi(\boldsymbol{R}, N) = \left(\frac{3}{2\pi Nb^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nb^2}\right) \tag{B2 - 15}$$

B3　自由连接链的非高斯末端分布

一条含有 N 个自由连接的化学键的高分子链，其 N 个化学键在空间的取向是无规的，那么，它们的最可几分布如何呢？

设化学键长为 b，那么它一端在球心，另一端在半径为 b 的球面上各点出现的概率相等，出现在图 B3 - 1 所示的圆环的概率应等于圆环面积与球面积的比值：

$$d\varepsilon = \frac{2\pi b^2 \sin\theta d\theta}{4\pi b^2} = \frac{1}{2}\sin\theta d\theta \qquad (B3-1)$$

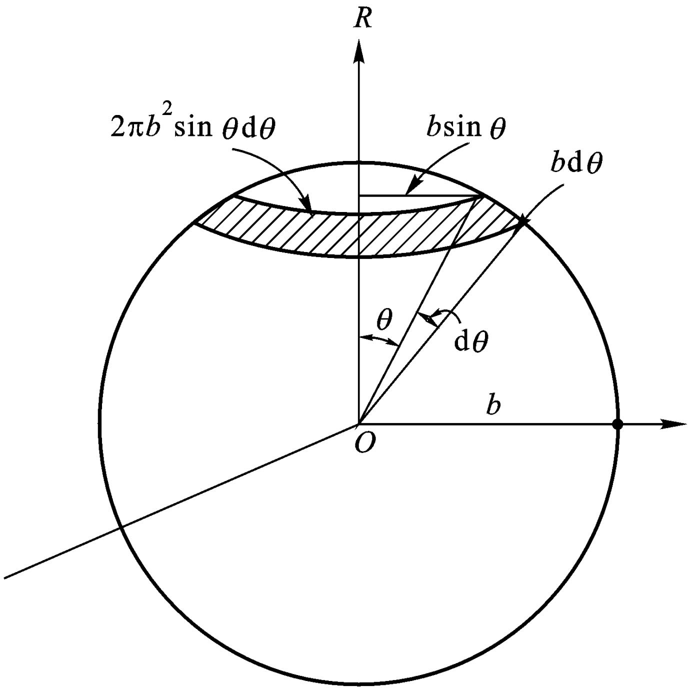


图 B3 - 1

$d\varepsilon$ 也可这样理解：有 N 个可以任意取向的键，$d\varepsilon$ 即为取向角在 $\theta \rightarrow \theta + d\theta$ 之间的那些键所占的分数。我们把高分子链末端向量的方向定为参考方向，那么 θ 即为末端向量与键向量的夹角。

θ 的变化范围在 0 到 π 之间，把它分为 s 份。对于 $\theta_1 = 0$ 到 $\theta_1 + \Delta\theta$ 区间有 n_1 个键、$\theta_2 = \theta_1 + \Delta\theta$ 到 $\theta_2 + \Delta\theta$ 区间有 n_2 个键，…，$\theta_s = \theta_{s-1} + \Delta\theta$ 到 $\theta_s + \Delta\theta = \pi$ 之间有 n_s 个键这样一种情况，由概率论可知它出现的概率为

$$\omega_{n_1 n_2 \cdots n_s} = \prod_{i=1}^{s}\left(\frac{1}{2}\sin\theta\Delta\theta\right)^{n_i} \cdot \frac{N!}{\prod_{i=1}^{s} n_i!} \qquad (B3-2)$$

式中后一项因子是 N 个不可别键按上述要求分成 s 组的分配方式数。上式取对数并用 Stiring 公式 $\ln x!)\quad x\ln x - x$ 做近似处理可得

$$\ln\omega_{n_1 n_2 \cdots n_s} = \sum_{i=1}^{s} n_i \ln\frac{\sin\theta\Delta\theta}{2} + N\ln N - \sum_{i=1}^{s} n_i \ln n_i \qquad (B3-3)$$

键取向的最可几分布为 ω 的极大值。它要满足两个限制条件：①键总数守恒；②所有键在 $\boldsymbol{R}$ 方向投影的加和等于末端距离。即

$$\sum_{i=1}^{s} n_i = N$$

$$\sum_{i=1}^{s} n_i b\cos\theta_i = R$$

因此用 Lagroge 乘因子法求式　　　　α' 和 β' 为两个待定因子，在极值点有

$$\frac{\ln\omega_{n_1 n_2 \cdots n_s}}{n_i} + \alpha'\frac{\sum_{i=1}^{s} n_i - N}{n_i} + \beta'\frac{\sum_{i=1}^{s} n_i b\cos\theta_i - R}{n_i} = 0$$

从而得到 s 个形式相同的方程：

$$\frac{\ln\omega_{n_1 n_2 \cdots n_s}}{n_i} + \alpha' + \beta' b\cos\theta_i = 0 \qquad (i = 1, 2, \cdots, s) \qquad (B3-4)$$

根据式

$$\frac{\ln \omega_{n_1 n_2 \cdots n_s}}{n_i} = \ln \frac{\sin \theta_i \Delta\theta_i}{2} - \ln n_i - 1$$

代入式(B3 - 4)　　$\alpha = \alpha' - 1$，$\beta = \beta' b$，得

$$\ln \frac{\sin \theta_i \Delta\theta_i}{2} - \ln n_i + \alpha + \beta \cos \theta_i = 0 \quad (i = 1, 2, \cdots, s) \tag{B3 - 5}$$

因此在最可几分布时有

$$n_i = \frac{1}{2} \exp[\alpha + \beta \cos \theta_i] \sin \theta_i \Delta\theta_i \quad (i = 1, 2, \cdots, s) \tag{B3 - 6}$$

使 $\Delta\theta_i$ 趋于无穷小，则 θ 为连续变化量，于是

$$\mathrm{d}n = \frac{1}{2} \exp[\alpha + \beta \cos \theta] \sin \theta \mathrm{d}\theta \tag{B3 - 7}$$

以及

$$N = \int \mathrm{d}n = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \exp[\alpha + \beta \cos \theta] \sin \theta \mathrm{d}\theta$$

$$R = \frac{b}{2} \int_0^{\pi} \exp[\alpha + \beta \cos \theta] \sin \theta \cos \theta \mathrm{d}\theta$$

由此得

$$N = \frac{e^{\alpha}}{\beta} \sinh \beta$$

$$R = Nb \left(\coth \beta - \frac{1}{\beta} \right) \tag{B3 - 8}$$

Longevin 函数由下式定义

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x}$$

可见待定因子 β 是关于 R/Nb 的反 Longevin 函数：

$$\beta = L^{-1}(R/Nb) \tag{B3 - 9}$$

关于末端距 R 的分布函数 $\Phi(R)$ 可由在限制条件下键向量的最可几分布对 $\mathrm{d}n$ 积分得到

$$\int \frac{\ln \Phi(R)}{n} \mathrm{d}n + \alpha \int \mathrm{d}n + \beta \int \cos \theta \mathrm{d}n = c'$$

结合方程

$$\ln \Phi(R) = c - N \left(\ln \frac{\beta}{\sinh \beta} + \frac{\beta R}{Nb} \right) \tag{B3 - 10}$$

其中 c' 和 c 为常数。

B4　水波扩展问题的 Poisson 分布

考虑在很大的水面上落入 N 个雨滴，在 t 时刻它们引发的水波因扩展而有 m 个在水面上的一点 p 通过这一事件发生的概率 $P(m)$ 　　　　p 附近的有效面积内　　t 有关，参见图 4 - 39)　所引发的水波才能扩展通过点 p，因为它落入水面是无规的，所以任选一水波通过点 p 的概率为有效面积与水面总面积的比值：

$$q = S_{有效} / S_{总} \tag{B4 - 1}$$

N 个雨滴中有 m 个落入有效面积内、 $N - m)$

$$q^m (1 - q)^{N - m}$$

从 N 个不可别雨滴中任选 m 个的方式数为

$$N!/ m! \quad N - m)$$

所以概率 $P(m)$

$$P(m) = \frac{N!}{m!(N - m)!} q^m (1 - q)^{N - m} \quad (m = 0, 1, 2, \cdots) \tag{B4 - 2}$$

在我们所研究的问题中，$N \gg m$。令: $E = Nq$，则上式可写成

$$P(m) = \frac{N(N - 1) \cdots (N - m + 1)}{m!} \left(\frac{E}{N}\right)^m \left(1 - \frac{E}{N}\right)^{N - m}$$

$$= \frac{E^m}{m!} \left(1 - \frac{1}{N}\right) \cdots \left(1 - \frac{m - 1}{N}\right) \left(1 - \frac{E}{N}\right)^{N - m}$$

因为 N 很大，所以

$$\left(1 - \frac{1}{N}\right) \cdots \left(1 - \frac{m - 1}{N}\right) \approx 1$$

$$\left(1 - \frac{E}{N}\right)^{N - m} \approx e^{-E}$$

于是

$$P(m) \approx \frac{E^m}{m!} e^{-E} \quad (m = 0, 1, 2, \cdots) \tag{B4 - 3}$$

上式称为 Poisson 分布函数。考虑归一化条件，对 E 的意义要重新理解，下述推导表明它的物理意义是 m 的平均值:

$$\langle m \rangle = \sum m P(m) = E \sum \frac{E^{m - 1}}{(m - 1)!} e^{-E} = E \tag{B4 - 4}$$

B5 简单剪切应变与纯剪切应变的关系

无论是纯剪切还是简单剪切，在直角坐标系中，试样在形变前后都有一个方向的坐标位置保持不变，设该方向为 z 方向，那么，我们只需考虑试样形变前后在 xOy 平面的坐标位置变化。

对于纯剪切的实验，使试样在 x 方向拉伸 λ 倍，按照体积不变的假定，它在 y 方向将变化 λ^{-1} 倍。考虑试样内部形变前在 xOy 平面上以半径为单位且圆心在坐标原点的一个圆，圆上任意一点 $x, y)$

$$x = \cos \alpha$$

$$y = \sin \alpha \tag{B5 - 1}$$

式中 α 为幅角，变化范围为 0—2π。试样形变后，根据仿射形变的假定，该点的坐标为

$$x' = \lambda x = \lambda \cos \alpha$$

$$y' = \lambda^{-1} y = \lambda^{-1} \sin \alpha \tag{B5 - 2}$$

从上式中消去参数 α，整理得

$$\frac{x'^2}{\lambda^2} + \frac{y'^2}{\lambda^{-2}} = 1 \tag{B5 - 3}$$

这是椭圆的标准方程，可见试样形变后内部的一个圆将变成椭圆
短半轴之积恒等于 1。

对于简单剪切的实验，在 xOy 平面上沿 x 方向对试样施加剪切力使之产生切应变 $\gamma = \tan$
(参见图 7 - 15) x,
y) y 方向坐标不变，在 x 方向的增量为 $y\gamma$。对于形变前试样内部如上所述的一个圆上的一点，结合式 B5 - 1)

$$x' = \cos\alpha + y'\gamma$$

$$y' = \sin\alpha \tag{B5 - 4}$$

消去参数 α，整理得

$$x'^2 - 2\gamma x'y' + (\gamma^2 + 1)y'^2 = 1 \tag{B5 - 5}$$

分析上式系数可知它为椭圆方程。旋转坐标轴 θ 角度，若 θ 满足以下条件：

$$\tan 2\theta = 2/\gamma \tag{B5 - 6}$$

则式

$$\frac{x_r'^2}{c^2} + \frac{y_r'^2}{c^{-2}} = 1 \tag{B5 - 7}$$

式中

$$c = \frac{1}{2}[\gamma^2 + 2 - \gamma(\gamma^2 + 4)^{1/2}]^{-1/2} \tag{B5 - 8}$$

这里加上下标“ r”表示旋转后的坐标系下的坐标。方程

$c = \lambda$，由式

$$\lambda^2 + \lambda^{-2} = \gamma^2 + 2$$

即

$$\gamma = \lambda - \lambda^{-1} \tag{B5 - 9}$$

而等效纯剪切的拉伸方向同简单剪切的应力方向的夹角为满足式 θ。或者说，在 x 方向伸长 λ 倍的纯剪切实验再旋转 θ 角度后的应变同在 xOy 平面上沿 x 方向对试样施加简单剪切力使之产生切应变 $\gamma = \lambda - \lambda^{-1}$的情况完全等效

B6 内能对橡胶弹性贡献的关系式推导

在恒温恒压下，以力 f 拉伸材料使之增长 $\mathrm{d}l$，如果体积同时增加 $\mathrm{d}V$，则体系的功的增量可表示为

$$\mathrm{d}W = f\mathrm{d}l - p\mathrm{d}V$$

可逆条件下内能与焓的增量分别为

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q + \mathrm{d}W = T\mathrm{d}S + f\mathrm{d}l - p\mathrm{d}V \tag{B6 - 1}$$

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = T\mathrm{d}S + f\mathrm{d}l \tag{B6 - 2}$$

上式对 l 求偏导得到拉伸力的表达式

$$f = \frac{H}{l}_{T,p} - T\frac{S}{l}_{T,p} = \frac{U}{l}_{T,p} + p\frac{V}{l}_{T,p} - T\frac{S}{l}_{T,p} \tag{B6 - 3}$$

恒定温度下，材料的形变包括长度和体积的变化，可设计由以下途径完成：先在恒容下使

长度由 l_0 增加到 l，再在固定伸长下使体积从 V_0 膨胀到 V。由此可把内能随伸长的变化分为体系的畸变和体积膨胀两种效应。将 U 作为长度和体积的函数，表示为

$$\mathrm{d}U = \frac{U}{l}_{V,T}\mathrm{d}l + \frac{U}{V}_{l,T}\mathrm{d}V$$

对 l 求偏导得

$$\frac{U}{l}_{T,p} = \frac{U}{l}_{V,T} + \frac{U}{V}_{l,T}\frac{V}{l}_{T,p} \tag{B6 - 4}$$

根据方程

$$\frac{U}{V}_{l,T} = T\frac{S}{V}_{l,T} - p$$

由功函的定义 $\mathrm{d}F = - S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + f\mathrm{d}l$，可知成立下列 Maxwell 关系:

$$\frac{S}{V}_{l,T} = \frac{p}{T}_{l,V}$$

将它们代入方程

$$f = \frac{U}{l}_{V,T} + T\frac{p}{T}_{l,V}\frac{V}{l}_{T,p} - \frac{S}{l}_{T,p}$$

或

$$\frac{f_u}{f} = 1 - \frac{T}{f}\frac{p}{T}_{l,V}\frac{V}{l}_{T,p} - \frac{S}{l}_{T,p} \tag{B6 - 5}$$

根据自由能的定义有 $\mathrm{d}G = - S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + f\mathrm{d}l$，所以成立下列 Maxwell 关系:

$$- \frac{S}{l}_{T,p} = \frac{f}{T}_{l,p}, \quad \frac{V}{l}_{T,p} = \frac{f}{p}_{T,l}$$

代入式

$$\frac{f_u}{f} = 1 - \frac{T}{f}\frac{p}{T}_{l,V}\frac{f}{p}_{l,T} + \frac{f}{T}_{l,p} \tag{B6 - 6}$$

该式为第七章式

(7 - 71) 中的体压缩系数是线压缩系数的 3 倍，即得式

末端距修正后的状态方程在单向拉伸实验中可表示为

$$f = A_0 v_0 kT\frac{\langle R^2\rangle}{\langle R^2\rangle_0}\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \tag{B6 - 7}$$

恒容条件下进行实验，　$R^2\rangle$　　$R^2\rangle_0$ 为温度的函数。上式取对数并对 $\ln T$ 求导，代入方程

若在恒压条件下进行拉伸，材料的体积要发生变化，因此对状态方程

校正。考虑未应变时体积为 V_0 的试样，形变后体积变为 V。设想由以下方式完成形变过程：首先附加一个流体静张力使体积由 V_0 均匀膨胀到 V，然后再在恒容状态下使试样形变。式 (B6 - 7) 的 A_0，v_0，$\langle R^2\rangle$　λ 应以体积 V 作为参考状态时相应的值 A_0^*，v_0^*，$\langle R^{*2}\rangle$　λ^* 代替，即

$$f = A_0^* v_0^* kT\frac{\langle R^{*2}\rangle}{\langle R^2\rangle_0}\lambda^* - \frac{1}{\lambda^{*2}} \tag{B6 - 8}$$

体积从 V_0 均匀膨胀到 V，试样的一维尺寸将增加 $V/\ V_0)^{1/3}$ 倍，因此上式可写成

$$f = A_0 v_0 kT \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle_0} \quad \lambda - \frac{V}{V_0} \frac{1}{\lambda^2} \tag{B6 - 9}$$

若以 l_0^* 表示体积为 V 时未畸变试样的长度，则式 l 为变量的另一种等价形式：

$$f = \frac{A_0 v_0 kT}{l_0^*} \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle_0} \quad \frac{l_0^*}{l_0} \quad ^2 \quad \frac{l}{l_0^*} - \frac{l_0^{*2}}{l^2} \tag{B6 - 10}$$

由式 $\frac{\mathrm{dln}\ l}{\mathrm{dln}\ V}{}_{f,T}$ 和 $\frac{\mathrm{dln}\ f}{\mathrm{dln}\ l}{}_{p,T}$ 得

$$\frac{\mathrm{dln}\ l}{\mathrm{dln}\ V}{}_{f,T} = \frac{K_l}{K_V} = \frac{1}{\lambda^{*3} + 2}$$

$$\frac{\mathrm{dln}\ f}{\mathrm{dln}\ l}{}_{p,T} = \frac{\lambda^{*3} + 2}{\lambda^{*3} - 1}$$

代入方程(7 - 71)

由方程 $v_0 kT \langle R^2 \rangle / \langle R^2 \rangle_0$ 作为一个统一的参数 G_0 处理，则在 l 和 V 不变的情况下，只有 G_0 和 V_0 为 T 的函数，对 T 求导可得

$$\frac{f}{T}{}_{l,V} = f \frac{\mathrm{dln}\ G_0}{\mathrm{d}T} + \frac{\alpha f}{3} \tag{B6 - 11}$$

代入方程

B7 蠕变柔量与应力松弛模量的关系

函数 $F\ \ t)$ Laplace 变换定义为

$$L[F(t)] \equiv \int_0^\infty \mathrm{e}^{-pt} F(t) \mathrm{d}t \tag{B7 - 1}$$

借助于 Laplace 变换得到象原函数 $F(t)$

算结果通过 Laplace 逆变换

用的数学工具，譬如黏弹性力学模型的本构方程的建立即可由 Laplace 变换与反演而得到。这里推导蠕变柔量与应力松弛模量的关系，作为其应用实例。

对第八章方程

$$\begin{aligned} L[\varepsilon(t)] &= D(0) L[\sigma(t)] + \int_0^\infty \mathrm{e}^{-pt} \int_0^\infty \sigma(t-a) \frac{D(a)}{a} \mathrm{d}a \mathrm{d}t \\ &= D(0) L[\sigma(t)] + \int_0^\infty \frac{D(a)}{a} \int_0^\infty \mathrm{e}^{-pt} \sigma(t-a) \mathrm{d}t \ \ \mathrm{d}a \end{aligned}$$

设 $a < 0$ 时 $\sigma(t-a) = 0$，并令 $x = t - a$，则

$$\int_0^\infty \mathrm{e}^{-pt} \sigma(t-a) \mathrm{d}t = \mathrm{e}^{-pa} \int_{-a}^\infty \mathrm{e}^{-px} \sigma(x) \mathrm{d}x = \mathrm{e}^{-pa} L[\sigma(t)]$$

这里仍用变量 t，不用 x，因为定积分的数值与积分变量无关。由此得到

$$L[\varepsilon(t)] = D(0) L[\sigma(t)] + L[\sigma(t)] \int_0^\infty \mathrm{e}^{-pa} \frac{D(a)}{a} \mathrm{d}a \tag{B7 - 2}$$

但是

$$\int_0^\infty e^{-pa}\frac{D(a)}{a}da = e^{-pa}D(a)\Big|_0^\infty + \int_0^\infty pe^{-pa}D(a)da = -D(0) + pL[D(t)]$$

所以有

$$L[\varepsilon(t)] = pL[\sigma(t)]L[D(t)] \tag{B7-3}$$

对方程

$$L[\sigma(t)] = pL[\varepsilon(t)]L[E(t)] \tag{B7-4}$$

联立以上两式，得到在 Laplace 空间 $D(t)$　$E(t)$ 的关系：

$$L[D(t)]L[E(t)] = p^{-2} \tag{B7-5}$$

因为

$$L(t) \equiv \int_0^\infty e^{-pt}t\,dt = p^{-2} \tag{B7-6}$$

以及

$$L[D(u)]L[E(\tau)] = \int_0^\infty e^{-pu}D(u)du \cdot \int_0^\infty e^{-p\tau}E(\tau)d\tau$$
$$= \int_0^\infty e^{-pt}\int_0^t D(u)E(t-u)du\,dt$$
$$= L\int_0^t D(u)E(t-u)du$$

这里 $t = u + \tau$，对比式　　$D(u)$ 和 $E(t-u)$

$$\int_0^t D(u)E(t-u)du = t \tag{B7-7}$$

B8　取向偶极矩的推导

考虑一个偶极子的取向情况，在外电场为零时，它在三维空间的各个方向上排布具有完全相同的能量，因此，其一端在原点，另一端出现在以偶极子长度为单位的球面上各点

1)　　θ 到 $\theta + d\theta$ 所确定的圆环上的概率正比于圆环面积 $2\pi\sin\theta d\theta$，平均偶极矩为 $= 0$。当外电场不为零时，偶极子的位能同方向有关。如果有效电场强度为 E_1，偶极子的固有偶极矩为 μ_0，取向方向同电场方向的夹角为 θ，则取向位能为

$$\Delta U = -E_1\mu_0\cos\theta \tag{B8-1}$$

根据统计力学中的 Boltzmann 关系，偶极子与电场方向夹角为 θ 时取向状态出现的概率正比于 $\exp(-\Delta U/kT)$，由此所产生的取向偶极矩为 $\mu_0\cos\theta$，那么，在外电场方向上的平均偶极矩即取向偶极矩 μ_2 为 $\mu_0\cos\theta$ 的平均值：

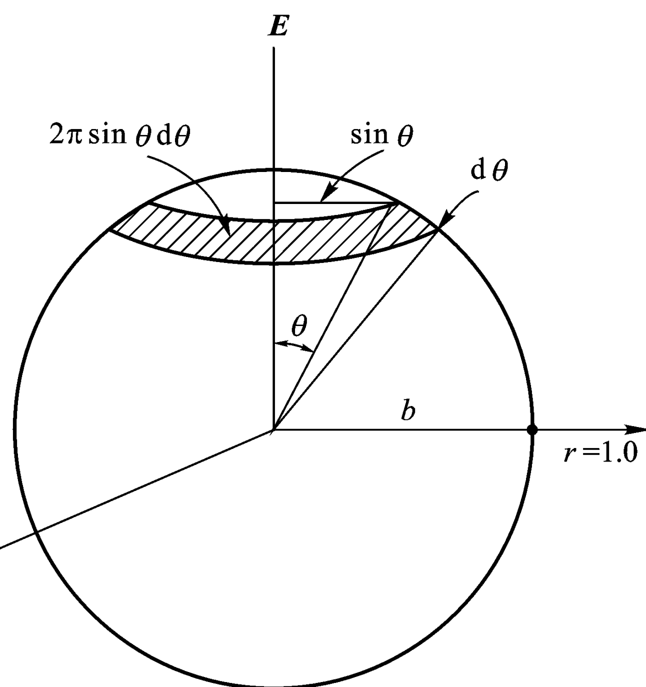


图 B8-1　偶极子在电场中的排列

$$\mu_2 = \langle \mu_0 \cos\theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \exp[E_1 \mu_0 \cos\theta / kT] \mu_0 \cos\theta 2\pi \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi \exp[E_1 \mu_0 \cos\theta / kT] 2\pi \sin\theta d\theta} \quad (B8-2)$$

式中分母项是归一化因子，$2\pi\sin\theta d\theta$ 是 E 为零时偶极子取向的几何概率。实验表明我们所要研究的是 $kT \gg -\Delta U$ 的情况，将上式指数项做级数展开，略去高次项，即得

$$\mu_2 = \frac{\int_0^\pi [1 + E_1 \mu_0 \cos\theta / kT] \mu_0 \cos\theta \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi [1 + E_1 \mu_0 \cos\theta / kT] \sin\theta d\theta} = \frac{\mu_0^2}{3kT} E_1 \quad (B8-3)$$

B9　Clausius - Mosotti 方程的推导

由第十章式　　　　　　　　　　得 ε 与 α 成立以下关系：

$$(\varepsilon - 1) E = N\alpha E_1 \quad (B9-1)$$

E 为外电场强度，E_1 为局部有效电场强度。Lorentz 采用一种简单模型来处理两者的联系。为计算平行板电容器中电介质 A 点的分子附近的电场强度，可由 A 点为中心做一个假想的球
B9 - 1)
上形成的附加电荷所抵消，所以极板电荷与介质表面束缚电荷所产生的电场强度为外电场强度 E，如果球面和球内的电场强度分别为 E_s 和 E_m，则 A 点的有效电场为

$$E_1 = E + E_s + E_m \quad (B9-2)$$

E_s 是球面电荷在球心造成的电场强度的加和。在球面上取一与 E 方向夹角为 θ 到 $\theta + d\theta$ 的环形面元　　　　　　　　　$r^2 \sin\theta d\theta$。因为平行于电解质表面的截面上的电荷密度为 σ'，所以圆环面元的电荷密度为 $\sigma' \cos\theta$，由此得到环形面元的电荷量为

$$dq = \sigma' \cos\theta \cdot 2\pi r^2 \sin\theta d\theta \quad (B9-3)$$

根据库仑定律，面元上的电荷同在 A 点的单位电荷的静电力即面元在 A 点的电场强度为

$$dE_\theta = \frac{dq}{4\pi r^2 \in_0} \quad (B9-4)$$

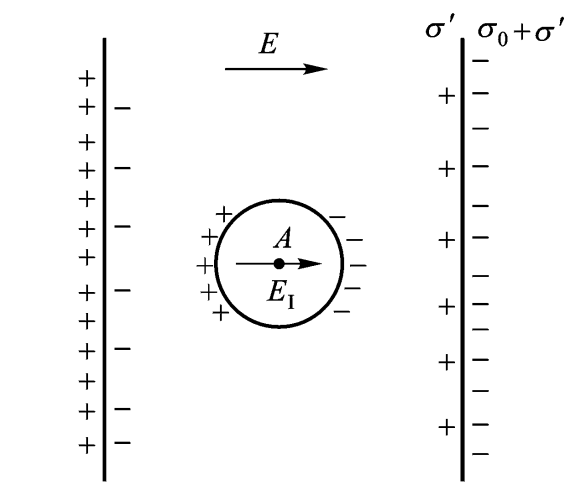


图 B9 - 1　Lorentz 的局部电场模型

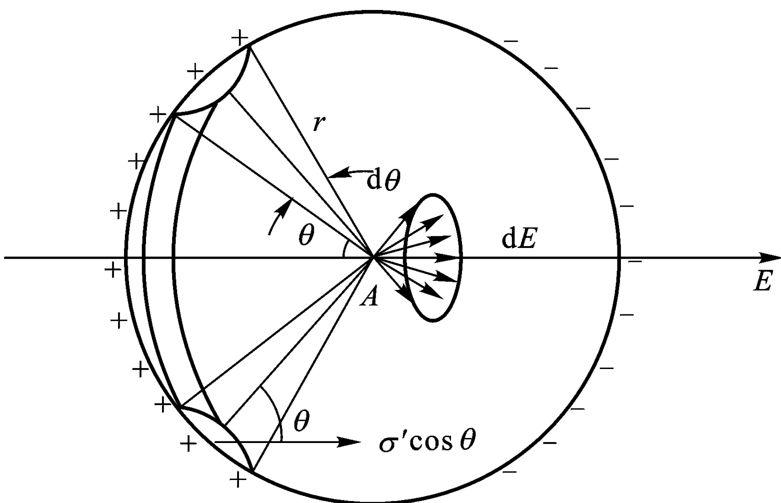


图 B9 - 2　计算 E 的图解

它可分解为垂直于外电场方向和平行于外场方向的两个分量，由对称性可知前者为零，后者为

$$\mathrm{d}E_{/\!/} = \mathrm{d}E_{\theta} \cdot \cos\theta \qquad \text{(B9 - 5)}$$

将方程

$$\mathrm{d}E_{/\!/} = \frac{\sigma'}{2\in_0}\cos^2\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta \qquad \text{(B9 - 6)}$$

E_s 为 $\mathrm{d}E_{/\!/}$ 在 θ 从 0 到 π 之间的积分，结合式

$$E_s = \int_0^{\pi}\mathrm{d}E_{/\!/} = \frac{\sigma'}{3\in_0} = \frac{\varepsilon - 1}{3}E \qquad \text{(B9 - 7)}$$

E_m 的计算需要确定球内分子的位置、偶极矩大小与方向，处理起来有一定难度。在气态介质、非极性液态介质以及极性分子与非极性溶剂形成的稀溶液介质中，E_m 近似为零。这时有

$$E_1 = E + E_s = \frac{\varepsilon + 2}{3}E \qquad \text{(B9 - 8)}$$

代入方程　　　　　　　　　　ε 同 α 有如下关系：

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{N}{3}\alpha \qquad \text{(B9 - 9)}$$

如果电介质的密度为 ρ，分子量为 M，则上式可写成

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3}\alpha \qquad \text{(B9 - 10)}$$

附录 C　高分子物理常用研究方法

研 究 内 容	方法
化学结构	红外光谱、激光拉曼光谱、质谱 核磁共振 裂解色谱 光电子能谱
分子量及其分布	气相渗透、膜渗透压 静态光散射 超速离心沉降　　Z 均分子量) 特性黏数 凝胶渗透色谱、动态光散射、飞行质谱
溶液性质	膜渗透压 特性黏数 静态光散射 动态光散射
聚集态结构	电子显微镜、原子力显微镜、隧道扫描显微镜 广角 X 射线衍射 小角 X 射线散射、小角激光光散射 偏光显微镜 红外光谱
分子运动	力学损耗；介电损耗；热释电流；核磁共振
力学性质	多功能拉力机 等) 扭摆、扭辫、动态黏弹谱仪 流变仪
热性质	差热分析、示差扫描量热分析　T_g，T_m) 力学与介电损耗温度谱 热重分析

说明:

许多装置较简单但同样常用的实验方法。

而言，表中所列信息并非对各种聚合物都适用。实际工作中需把不同方法结合起来，互相参照、互相补充。